

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : F23Q 7/22	A2	(11) International Publication Number: WO 95/12093 (43) International Publication Date: 4 May 1995 (04.05.95)
---	-----------	---

(21) International Application Number: PCT/US94/11433

(22) International Filing Date: 17 October 1994 (17.10.94)

(30) Priority Data:
08/144,078 28 October 1993 (28.10.93) US

(71) Applicant (for all designated States except US): SAINT-GOBAIN/NORTON INDUSTRIAL CERAMICS CORPORATION [US/US]; 1 New Bond Street, Box No. 15008, Worcester, MA 01615-0008 (US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): AXELSON, Scott, R. [US/US]; 70 Jennison Road, Milford, NH 03055 (US).

(74) Agents: DI MAURO, Thomas, M. et al.; Saint-Gobain/Norton Industrial Ceramics Corporation, 1 New Bond Street, Box No. 15008, Worcester, MA 01615-0008 (US).

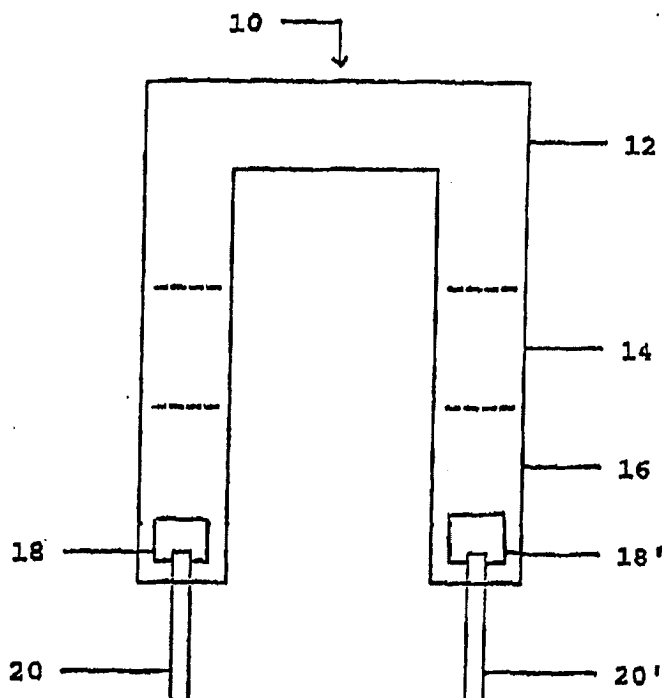
(81) Designated States: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO patent (KE, MW, SD, SZ).

Published*Without international search report and to be republished upon receipt of that report.*

(54) Title: ACTIVE METAL METALLIZATION OF MINI-IGNITERS BY SILK SCREENING

(57) Abstract

A ceramic igniter comprising: (a) a lead wire, (b) a ceramic substrate, and (c) a braze pad having a thickness of less than about 150 microns, wherein the lead wire and ceramic substrate are placed in electrical connection by the braze pad.



FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GB	United Kingdom	MR	Mauritania
AU	Australia	GE	Georgia	MW	Malawi
BB	Barbados	GN	Guinea	NE	Niger
BE	Belgium	GR	Greece	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	HU	Hungary	NO	Norway
BG	Bulgaria	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IT	Italy	PL	Poland
BR	Brazil	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KE	Kenya	RO	Romania
CA	Canada	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxembourg	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	LV	Latvia	TG	Togo
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DE	Germany	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
DK	Denmark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	US	United States of America
FI	Finland	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

ACTIVE METAL METALLIZATION OF
MINI-IGNITERS BY SILK SCREENING

TECHNICAL FIELD

This invention relates to ceramic igniters and an improved method of making necessary electrical connections thereto. The improved electrical connections to the ceramic igniters are produced by silk screening a braze pad onto an electrically conductive portion of an igniter and then soldering an electrical lead wire to the braze pad. Careful silk screening provides good control of the braze pad thickness. Thin braze pads so produced are less affected by thermal shock and so are less prone to cause thermal expansion-induced fracture of the ceramic.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Although ceramic igniters have been known and commercially used for many years, the art has been plagued by in-service resistivity increases as well as premature failure of the igniters' electrical connections. Ceramic igniter production requires constructing an electrical circuit through a ceramic component, a portion of which is highly resistive and thus rises in temperature when current is run through it from an electrical lead. However, the conductive interface between the electrical lead and the ceramic typically experiences dissimilar thermal expansion effects from the lead and the ceramic and so is susceptible to cracking. Further, undesired highly resistive zones are often created by either reaction between the metal lead and the ceramic, any other chemical interaction used in forming the combined mechanical and electrical connection, mechanical failure or chemical deterioration, i.e. oxidation. Such large increases in resistance are a problem because an igniter must be capable of igniting fuel gases throughout the lifetime of

an appliance, even when voltages sink as low as 85% of the standard operating voltage (i.e., 20.4 V instead of 24.0 V) during brownouts or peak electrical demand periods. When the available voltage decreases significantly, an insufficient igniter temperature may result, particularly in older igniters in which the electrical contact has experienced severe deterioration. Hence, achieving both consistent resistivity and electrical continuity has been a continuing goal in this field.

Previous attempts at making electrical connections for ceramic igniters have had varied results. For example, U.S. Patent No. 3,875,477 discloses a process involving (i) lightly sandblasting portions of a silicon carbide igniter in the areas where the electrical contacts are to be made, (ii) coating the sandblasted terminal ends with aluminum metal or an aluminum alloy either by dipping into molten metal or by flame spraying, and (iii) using a refractory, electrically insulating cement of the high alumina type. U.S. Patent No. 3,928,910 discloses gas igniters having electrical leads bonded into physical slots of a ceramic (SiC) body by high temperature flame or plasma spraying which is not only intended to secure the inserted leads into their respective slots but also to fully and continuously encase the terminal parts of the igniter. U.S. Patent No. 5,045,237 discloses molybdenum disilicide-containing ceramic igniters in which a simple machine screw and nut assembly is placed through machined holes in the ceramic body. However, the above connection means in each of these references has suffered from the problem of either substantially increased resistance with extended use, i.e., at least about 5% increase after 100,000 on/off cycles, or failing to be commercially reproducible.

The Norton Company of Worcester, Massachusetts has produced ceramic igniters in which the electrical contacts have less than about a 2% change in contact

resistance after 100,000 on/off cycles. These igniters are prepared by (i) forming a ceramic igniter body having a molybdenum disilicide content of at least about 20 volume percent at the points at which the electrical contacts are to be made, (ii) painting an active metal braze on the body at those points, and (iii) soldering electrical leads to said pads by means of a solder which melts at a temperature of greater than about 500°C. However, thermal expansion mismatch between the braze and the ceramic often produces cracking in the braze, leading to failure of the electrical connection.

Accordingly, it is the object of the present invention to produce a commercially viable improved ceramic igniter which

- (i) will maintain a desired contact resistance after significant use, and
- (ii) has the desired thermal expansion characteristics in the braze.

SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with the present invention, there is provided a ceramic igniter comprising:

- a) a lead wire,
- b) a ceramic substrate, and
- c) a braze pad having a thickness of less than about 150 microns,

wherein the lead wire and ceramic substrate are placed in electrical connection by the braze pad.

Also in accordance with the present invention, there is provided a process for making an improved ceramic igniter comprising an electrically conductive ceramic substrate, comprising the steps of:

- (a) silk screening a braze material onto the electrically conductive ceramic substrate to produce a braze pad, and
- (b) soldering an electrical lead to said braze pad by means of a solder which melts at a temperature of at least about 500°C.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

Figure 1 is a top view of a preferred igniter body with connecting leads soldered to braze pads in accordance with this invention.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Without wishing to be tied to a theory, it is believed that the conventional method of painting the braze onto the ceramic substrate deposited more braze than was needed to make the required electrical contact. The volume changes experienced by this excessive braze during temperature swings is believed to be enough to cause the fracture of the ceramic under the braze and the failure of the circuit. Such temperature swings are believed to occur during construction of the igniter and during use. By silk screening the braze onto the ceramic in a highly controlled manner, the braze can be tailored to sufficiently thin and narrow dimensions, thereby preventing the deposition of the excessive braze and avoiding thermal expansion-induced fracture of the braze pad and failure of the electrical connection. Accordingly, the igniters of the present invention not only maintain the desired long term contact resistance (due to the use of a braze) but also have the desired thermal expansion characteristics (due to the thin depth of the braze).

The silk screening of the braze onto the ceramic may be accomplished by any conventional silk screening method. In one embodiment, a Model #SP-SA-5 silk screen unit, available from deHaart, Inc. of Burlington, MA, is used. When this unit is used, however, it must first be initialized with reference to the ceramic igniter in order to assure proper registration of the braze pattern on the igniter. In one initialization procedure, a brass nest, available from Hermetic, Inc. of Burlington, MA, is mounted on a vacuum base plate on the printing table of the unit. Ultrasonically cleaned igniter elements are then placed on the table and held in place

either via a vacuum or with light adhesive tape.

Concurrently, a polymer mesh screen, available from RIV Inc. of Merrimac, NH, is mounted on the underside of a squeegee frame, which is then lowered into screening position in the unit in order to set the height between the screen and the igniters in the fixture. A feeler gauge is used to first adjust the separation distance to about 0.0015 inches (38.1 microns). This distance is then set back an additional 0.020 inches (508 microns) to allow for screen snapback. The squeegee pressure is set for about 20 psi downforce. The screen is then removed from the frame to set the squeegee-nest fixture separation. The front application squeegee is adjusted for about 0.001 inch separation (25.4 microns) while the rear application squeegee is adjusted for about 0.016 inch separation (406.4 microns), both being set by a feeler gauge and micrometer dial. The screen is then reinstalled on the squeegee frame. The registration of the screen pattern with the elements in the nesting fixture is then set using the x-y axis micrometer dial adjustments on the printing table. Igniter blanks are placed in the fixture and braze paste having a suitable viscosity for screening is applied to the screen with a spatula. The unit is then turned on and the braze is applied to the igniter blanks. The blanks are then inspected visually and x-y adjustment is made to center the metallization on the igniter leg, preferably to within about 0.25 inches (6350 microns) of the end of the leg. This process is then repeated until the proper registration is achieved.

A braze pad produced from the silk screening process of the present invention typically has a thickness of less than about 150 microns, preferably less than about 115 microns, more preferably less than about 80 microns. Without wishing to be tied to a theory, this reduced-thickness pad lessens the thermal expansion response of the braze pad during periods of thermal shock.

The pads typically have an exposed surface area of less than about 3.6 square millimeters, preferably less than about 2.6 square millimeters and more preferably less than about 2.2 square millimeters. Most preferably, the pads have an exposed surface area characterized by a length of about 0.06 inches and a width of about 0.02 inches. In practice, it has been found that the exposed surface area of the braze pad should be as small as possible and centered on the end of the igniter leg in order to insure that the pad is not contacting machining edge flaws left from the ceramic element manufacturing process.

The braze composition used with the present invention may be any braze composition conventional in the art which forms an electrical connection with the highly conductive portions of the ceramic igniter. To obtain the required high degree of adhesion to the ceramic, the braze typically contains an active metal which can wet and react with the ceramic materials and so provide adherence thereto by filler metals contained in the braze. Examples of specific active metals include titanium, zirconium, niobium, nickel, palladium, and gold. Preferably, the active metal is titanium or zirconium. In addition to the active metal, the braze contains one or more filler metals such as silver, copper, indium, tin, zinc, lead, cadmium, and phosphorous. Preferably a mixture of filler metals is used. Most preferably, the braze will comprise titanium as the active metal and a mixture of copper and silver as the filler metal. Generally, the braze will contain between about 0.1 and about 5 weight percent ("w/o") active metal and between about 99.9 and about 95 w/o filler metal. Suitable such brazes are commercially available under the trade name Lucanex from Lucas-Milhaupt, Inc. of Cudahy, WI, and Cusil and Cusin from Wesgo, Inc. of Belmont, CA. Specific brazes found useful with the present invention include: Lucanex 721 and Cusil

Braze, each of which contains about 70.5 w/o silver, about 27.5 w/o copper, and about 2 w/o titanium.

The ceramic portion of the present invention may be any ceramic commonly used in the igniter field.

5 Preferably, the ceramic comprises aluminum nitride, molybdenum disilicide, and silicon carbide. More preferably, a mixture of aluminum nitride (AlN), molybdenum disilicide (MoSi_2) and silicon carbide (SiC), as disclosed in U.S. Patent No. 5,045,237 ("the Washburn patent"), the specification of which is wholly
10 incorporated by reference herein, is used.

The igniter preferably comprises about 40 to 70 volume percent ("v/o") of a nitride ceramic and about 30 to 60 v/o MoSi_2 and SiC in a volume ratio of from about
15 1:3 to 3:1. A more preferred igniter has a varying composition as described by the Washburn patent. Figure 1 presents an igniter of the present invention wherein the chemical composition of the igniter 10 is varied from a highly resistive portion 12 through an intermediate
20 portion 14 to a highly conductive portion 16.

Preferably, however, the intermediate portion 14 is omitted for ease of manufacturing. The igniter is also provided with the two active metal braze pads 18 and 18' to which electrical leads 20 and 20' are respectively
25 soldered in accordance with this invention.

The highly resistive portion 12 generally has a resistivity of at least about 0.04 ohm-cm, preferably at least about 0.07 ohm-cm in the temperature range of 1000 to 1600°C. It preferably comprises about 50 to 70 v/o
30 nitride ceramic and about 30 to 50 v/o MoSi_2 and SiC in a volume ratio of about about 1 part MoSi_2 to about 2 parts SiC.

The intermediate portion 14, when present, preferably comprises about 50 to 70 v/o nitride ceramic and about 30 to 50 v/o MoSi_2 and SiC in a volume ratio of about 1:1.
35

The highly conductive portion 16 generally has a

resistivity of less than about 0.005 ohm-cm, preferably less than about 0.003 ohm-cm, and most preferably less than about 0.001 ohm-cm in the temperature range of 100 to 800°C. It preferably comprises about 30 to 55 v/o nitride ceramic and about 45 to 70 v/o MoSi₂ and SiC in a volume ratio of from about 1:1 to about 2:3.

Suitable nitrides for use as the resistive component of the ceramic igniter include silicon nitride, aluminum nitride, boron nitride, and mixtures thereof. Preferably the nitride is aluminum nitride.

Electrical wire leads of the present invention are conventionally connected to the braze pads by a solder. The solder should be able to withstand temperatures of about 485°C during use without degradation and also must have low resistivity. Generally, a solder having a melting point of above about 500°C, and preferably above about 600°C is used. Suitable solders typically contain the following compounds in w/o:

	Typical Embodiment	Preferable Embodiment	More Preferable Embodiment
Silver	1-90	10-70	15-60
Copper	5-80	10-70	10-60
Zinc	5-40	10-35	12-30
Other Metals	0-40	0-30	0-30

The "Other Metals" described above include one or more metals selected from aluminum, tin, indium, phosphorous, cadmium, and nickel. Suitable solders are commercially available under the trade name Safety-Silv from J.W.

Harris Co., Inc. of Cincinnati, OH. A specific solder found useful herein is Safety-Silv 45 which nominally contains 45 w/o silver, 30 w/o copper, and 25 w/o zinc. Other specific solders which may be used include Safety-Silv 1200, which nominally contains 56% silver, 22% copper, 17% zinc, and 5% tin, and Safety-Silv 1577 which nominally contains 25% silver, 52.5% copper, and 22.5% zinc.

In soldering the lead wires to the braze pads, it

has been found advantageous to introduce the solder directly to the wire braze pad interface (coated with flux). When a torch is applied to heat the interface, the solder flows into the wire and onto the brazed region to make a strong, conductive join. In some embodiments, an oxy-acetylene torch is used as the heat source. In other embodiments, a Microflame soldering head system utilizing hydrogen, available from mta/Schunk Automation of Old Saybrook, CT, is used.

After the igniters are silk screened, they are fired, typically in a graphite fixture, in order to fuse the braze to the ceramic. Generally, the igniters are fired at between about 810 and about 890°C for about 6-10 minutes in a furnace having a pressure of less than about 0.0001 torr. Alternatively, they may be fired in a continuous belt furnace having an argon atmosphere with a concentration of less than about 50 ppm oxygen.

The igniters of the present invention may be used in many applications, including gas phase fuel ignition applications such as furnaces and cooking appliances. The practice of the present invention can be further appreciated from the following non-limiting Examples and Comparative Examples.

EXAMPLE 1

A double-legged hairpin ("U-shaped") ceramic igniter as shown in Fig. 1 was prepared from aluminum nitride, silicon carbide, and molybdenum disilicide in accordance with the teachings of the Washburn patent. The composition of the ceramic, in v/o, was as follows:

	<u>Aluminum Nitride</u>	<u>Molybdenum Disilicide</u>	<u>Silicon Carbide</u>
Conductive portion	50	30	20
Resistive portion	60	13	27

Next, an active metal brazing paste, Lucanex 721, manufactured by Lucas-Mihaupt, was heated by means of a refractory metal furnace under a high vacuum to a temperature of 875°C for about 6 minutes in order to fuse the metal powder braze and chemically react it with the

ceramic substrate. The braze was then silk screened onto a 1000 um x 2500 um area of each of the legs to form a pad having a thickness of about 150 microns.

5 To adhere a conventional copper electrical wire to each of the braze pads, Safety-Silv 45 Solder is used. The soldering was performed using an oxy-acetylene torch as a heat-source. The solder wire was dipped in a standard silver solder flux to flow into the join and clean the surfaces to be joined, allowing the silver
10 solder to melt and flow into the braze pad-wire interface. The heat was removed and the joint was held in place for an additional 5 seconds until the solder hardened by cooling.

15 The ceramic igniters produced by this process were then examined by visual and 20X binocular microscope for cracks in the braze pad. It was observed that less than about 0.4% of the braze pads had cracks.

COMPARITIVE EXAMPLE I

20 The procedure of Example 1 is repeated identically, except that the braze is merely brushed onto the ceramic substrate. The resulting pad had a thickness of about 200 microns and an area of about 9.0 square millimeters.

25 The ceramic igniters produced by this process were then examined as above for cracks in the braze pad. It was observed that more than about 30% of the braze pads had cracks. It is believed these cracks are due to the braze pads volume expansion caused by thermal shock from the heating required in the soldering process.

What is claimed is:

1. A ceramic igniter comprising:

- a) a lead wire,
- b) a ceramic substrate, and
- c) a braze pad having a thickness of less than about 150 microns,

wherein the lead wire and ceramic substrate are placed in electrical connection by the braze pad.

2. The igniter of claim 1 wherein the pad has a thickness of less than about 115 microns.

3. The igniter of claim 1 wherein the pad has a thickness of less than about 80 microns.

4. The igniter of claim 1 wherein the pad has an exposed surface area of less than 3.6 square millimeters.

5. The ceramic igniter of Claim 1 which comprises an active metal selected from the group consisting of titanium, zirconium, niobium, nickel, palladium, and gold.

6. The ceramic igniter of Claim 5 wherein the braze pad further comprises at least one filler metal selected from the group consisting of silver, copper, indium, tin, zinc, lead, cadmium, and phosphorous.

7. The ceramic igniter of claim 1 wherein the braze pad comprises titanium, copper and silver.

8. A method for making an improved ceramic igniter comprising an electrically conductive ceramic substrate, comprising the steps of:

(a) silk screening a braze material onto the electrically conductive ceramic substrate to produce a braze pad, and

(b) soldering an electrical lead to said braze pad by means of a solder which melts at a temperature of at least about 500°C.

9. The method of Claim 8 wherein the braze material comprises an active metal selected from the group consisting of titanium, zirconium, niobium, nickel, palladium, and gold.

10. The method of Claim 9 wherein the braze material further comprises at least one filler metal selected from the group consisting of silver, copper, indium, tin, zinc, lead, cadmium, and phosphorous.

5 11. The method of Claim 8 wherein the braze material comprises titanium, copper, and silver.

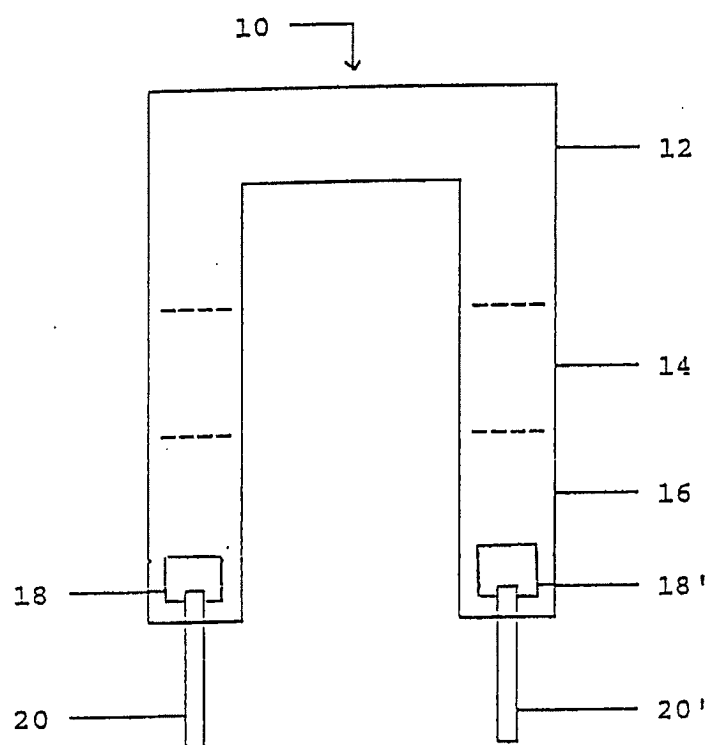


FIGURE 1

Piston

Publication number: CN1264787 (A)

Publication date: 2000-08-30

Inventor(s): HIDEO UESHIMA [JP]; SACHIHIRO NOGUCHI [JP]

Applicant(s): HONDA MOTOR CO LTD [JP]

Classification:


- international: F02F3/00; F16J1/16; F16J1/18; F02F3/00; F16J1/10; (IPC1-7): F02F3/00


- European: F02F3/00; F16J1/18

Application number: CN20001002645 20000222


Priority number(s): JP19990042686 19990222

Also published as:

 CN1115475 (C)

 US6279456 (B1)

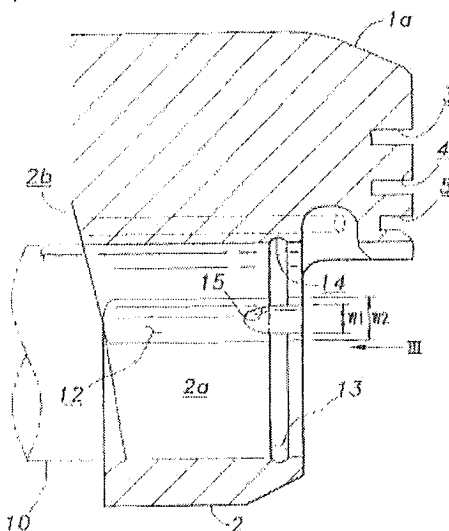
 TW460657 (B)

 JP2000240508 (A)

Abstract not available for CN 1264787 (A)

Abstract of corresponding document: **US 6279456 (B1)**

A recessed portion 15 for removing a circlip 13 is formed in such a manner as to coincide in location with a broached groove 12 formed in a piston bore 2a for relieving the compression deformation of a piston pin 10 that would be caused by a thrust load.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

F02F 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00102645.3

[43]公开日 2000 年 8 月 30 日

[11]公开号 CN 1264787A

[22]申请日 2000.2.22 [21]申请号 00102645.3

[30]优先权

[32]1999.2.22 [33]JP [31]42686/1999

[71]申请人 本田技研工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 上嶋英夫 野口幸宏

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

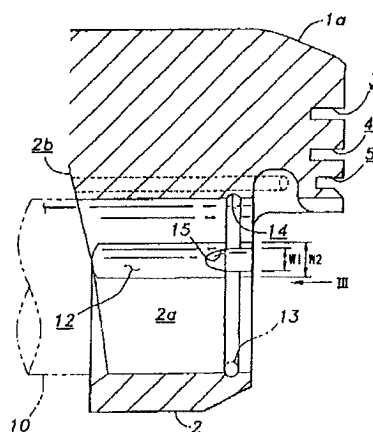
代理人 任永武

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 活塞

[57]摘要

用于拆卸簧环 13 的一凹进部分 15 是以在位置上与活塞销孔 2a 中形成的开口槽 12 相一致的方式形成,以减小由推力负荷引起的活塞销 10 的压缩变形。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种具有活塞销孔结构的活塞，其中一圆周槽是在销孔的内周面上形成，用于在其中装配一环状卡环以防止已穿入所述活塞孔的活塞销的移动，其特征在于：

在活塞销孔的外端的内周面上形成一凹进部分，以便通过使所述的环状卡环在径向向内的方向变形可使环状卡环取下，以及所述的凹进部分在位置上与在所述销孔的所述内周面上形成的轴向槽相一致。

2. 如权利要求 1 所述的活塞，其特征在于，所述的凹进部分的圆周宽度要小于所述轴向槽的圆周宽度。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的活塞，其特征在于，在所述销孔的径向方向上的所述圆周槽的深度比所述轴向槽的深度深。

4. 如权利要求 3 所述的活塞，其特征在于，在所述的销孔的径向方向上的所述凹进部分的深度比所述的轴向槽的深度深。

5. 如权利要求 2 所述的活塞，其特征在于，所述的轴向槽是在所述的凹进部分形成后形成。

6. 如权利要求 1 至 5 之任一项所述的活塞，其特征在于，所述的轴向槽包括多个在所述销孔的内周面上形成的轴向槽，而所述的凹进部分仅在所述多个轴向槽之一上形成。

7. 如权利要求 1 至 6 之任一项所述的活塞，其特征在于，所述的凹进部分是在与施加推力负荷的推力侧的相对侧上形成。

8. 如权利要求 1 至 7 之任一项所述的活塞，其特征在于，连接在所述活塞销的活塞销支承部分和裙部之间的连接壁是以使所述推力侧的厚度大于与所述推力侧相对的一侧的厚度的方式形成。

9. 如权利要求 1 所述的活塞，其特征在于，在所述销孔的径向方向上的所述轴向槽比所述的圆周槽的深度深。



说明书

活塞

本发明涉及发动机活塞的活塞销孔结构。

通常将用于连接连杆的活塞销装配到发动机的活塞上，而活塞销的轴向两端支承在活塞的一对活塞销支承部分中的相互同轴线地形成的活塞销孔中。

在上述的活塞中，如未经审查的公开号为 91-42046 的日本实用新型中所述，通过在活塞销孔的内周面(用于活塞销)上沿着其轴向形成一个轴向槽来提供一个润滑油保持部分。此外，通常将是一个环状的一弹性挡圈安装在销孔内周面上形成的弹性挡圈槽中来阻止活塞销移动。在维护保养车辆时，需要拆卸活塞销，为了便于拆卸它，形成有一个作为凹进部分的弹性挡圈槽间隙以便插一有关工具，用于拆卸弹性挡圈。

然而，由于需要将工具插入，该凹进部分要形成得比轴向槽深。这就产生一个问题：活塞销支承部分的刚性在该凹进部分上减小。

为了解决上述问题，本发明的目的是即使当为了便于拆卸用于防止活塞销移动的环夹形成有凹进部分时也可实现防止在活塞销支承部分上的刚性减小。

为实现上述目的，提供一种活塞销孔结构，其中在销孔(2a)内周面上形成一用于装配进一环夹(13)的圆周槽(14)，以防止已穿进活塞销孔(2a)的活塞销(10)移动。在活塞销孔(2a)外端的内周面上形成凹进部分(15)以便可以通过在径向向内方向上使环夹变形拆卸环夹(13)，该凹进部分在位置上与在销孔(2a)内周面上形成的轴向槽(12)相一致。

按照上述结构，由于采用了使凹进部分在位置上与轴向槽相一致的方式来形成轴向槽的这样一个位置来形成该凹进部分，就可防止由于设置该凹进部分将会产生的刚性减小的情况。而且，由于通过该凹进部分可以将润滑油引入该轴向槽，可以使在销孔内的润滑情况得到改善。

图 1 是示出采用本发明的发动机活塞 1 的前视图；

图 2 是沿图 1 的箭头 II-II 指示的剖切线所取的一个主要部分的放大剖

视图；

图 3 是从由图 2 的箭头 III 指示方向看到的一活塞销孔的放大端视图；
以及

图 4 是从由图 1 的箭头 IV 指示的方向看到的活塞的背侧视图。

下面将参照示出本发明一实施例的附图来详细描述本发明的实施方式。

图 1 是采用本发明的发动机活塞 1 的前视图，而图 2 是沿图 1 的箭头 II-II 指示的剖切线所取的一个主要部分的放大剖视图。活塞 1 包括一活塞头 1a 和一对活塞销支承部分 2 (在图 2 中仅示出一对中的一个)，该活塞销支承部分是以从与其燃烧室侧相对的活塞头的背部伸出的方式设置。

在活塞头 1a 的外周面上、于活塞的轴向上以预定的间距形成有三个环槽 3、4、5。压缩环 (未图示) 安装在燃烧室侧 (在图中的上部) 的两个环槽 3、4 中，一个油环 (未图示) 安装在油盘侧 (图中下部) 的作为为油环槽的环槽 5 中。

如图 2 所示，一活塞销孔 2a 形成在活塞销支承部分 2 上，该支承部分有可使活塞销 10 穿过的一内径，活塞销 2 在其两端上由两个活塞销支承部分 2 支承。连杆 11 的小端牢固地压配在暴露于两个活塞销支承部分 2 之间的中间部分上。

开口槽 (broached groove) 12 是轴向槽，在如轴向看它们是在销孔 2a 中的横向对称位置上沿其轴向形成，如在图 3 中清楚所示。该开口槽 12 是用作减小应力的措施，使在燃烧和爆炸冲程中产生的推力负荷所引起的活塞销 10 的压缩变形减小，它们还用作一润滑油供给结构，以将润滑油引入活塞销孔中。这些开口槽 12 相对于销孔 2a 的内圆周表面形成得较浅。此外，由一圆周槽组成的环夹槽 14 在销孔 2a 的面对活塞外周面侧的内周面上形成，以便防止已穿过销孔 2a 的活塞销 10 移动的环状簧环 13 可以弹性方式紧配其中。

然而，在车辆维护保养时拆卸活塞销 10 的情况时，簧环 13 在径向向内方向随相关的工具变形，使簧环脱离进入环夹槽 14 的配合而释放以将它拆卸。按照本发明，用作为拆卸簧环 13 而插入相关工具的一孔的凹进部分 15 是以在位置上与开口槽 12 相一致的方式在销孔 2a 外端的内周面上形成。换言之，在销孔 2a 的内周面上形成的凹进部分 15 在位置上与在销孔 (用于活塞销 10) 的内周面上形成的开口槽 (轴向槽) 12 相一致，以便不仅起着减小应力措施的作用，而且起着润滑油供给手段的作用。

按照上述的结构，由于凹进部分 15 不是在轴向槽 12 所形成的不同位置上形成，在销孔 2a 中形成的凹进部分(槽)的数目可以限制到最小的要求数，由此可防止由于设置凹进部分所引起的刚性的减小。此外，如上所述，由于用于减小活塞销 10 的压缩变形的开口槽 12 原先是在具有较大刚性的活塞销支承部分 2 的一部分中形成，即使凹进部分 15 形成得较深以使相关工具可以插入其中，也可忽略因形成凹进部分 15 对减小刚性的影响。因此，可以进一步防止由于形成凹进部分 15 而在活塞销支承部分上的刚性减小，而且不存在由于形成得较深的凹进部分与开口槽 12 对准、被簧环 13 中断润滑油的危险，由此大量的润滑油可以被引入销孔 2a 中，从而可以改善其润滑。

此外，在图示的本发明实施例中，使凹进部分的圆周宽度 $W1$ 比开口槽 12 的圆周宽度 $W2$ 小。按照这种结构，即使当切削形成凹进部分时沿着凹进部分 15 的边缘产生毛刺，由于该凹进部分容纳在开口槽 12 内，可防止这样产生的毛刺从销孔 2a 的内周面径向向内凸出，这就避免了需要包括去毛刺的附加加工。换言之，由于防止了毛刺从开口槽 12 的内部向活塞销 10 的滑动表面突出，就无需进行例如去毛刺的附加加工。而且，在已形成凹进部分 15 后形成开口槽 12 时，可以避免上述的去毛刺加工。

此外，按照本发明轴向槽(开口槽)的位置并不限于在此实施例中所示的位置，它可以设置在相对于销孔 2a 的圆周方向的任何位置上，例如，它可以设置在销孔 2a 的下端部上(在其曲轴侧上)。在任何情况下都不存在对轴向槽的位置的限制，只要凹进部分 15 可以在位置上与轴向槽(开口槽 12)相一致即可。

此外，虽然本实施例揭示了圆周槽(环夹槽 14)的深度形成得比轴向槽(开口槽 12)深，相反，轴向槽的深度可以形成得比圆周槽深。在这种情况下时，该轴向槽还可以起到供插入工具用的凹进部分 15 的作用。

在本发明的活塞 1 中，为了减小活塞头 1a 的重量力求在其背部上切削掉尽可能多的多余金属，但如在示出活塞头的背部的图 4 中所示，在形成在图的左侧和右侧所示的外圆周壁的裙部 1b 之间分别形成有一对穿过一对活塞销支承部分 2 的连接壁 16，以确保所要求的刚度。此外，由于在燃烧和爆炸行程中巨大的推力负荷从由箭头 P 所示方向作用于活塞 1 上，在其接受推力负荷 P 的一侧的连接壁 16 的厚度 $W3$ 要比在与推力负荷接受侧相对的一侧(与推力侧相对的一侧)的壁厚 $W4$ 厚。这帮助提高活塞 1 的刚度，而连接壁 16 的厚

度只有最小要求的增加。

此外，该凹进部分 15 在与裙部 1b 的推力侧相对的一侧上形成。即，由于凹进部分 15 在与巨大的推力负荷所施加的推力侧的相对侧上形成，就可以抑制在活塞销孔 2a 上的刚度减小。

这样，按照本发明，由于不仅可以防止由于形成凹进部分而引起的刚度减小，而且还可以通过凹进部分将润滑油引入轴向槽，从而可以大大改善在销孔中的润滑。此外，即使当在切削形成凹进部分时在凹进部分的边缘产生毛刺，由于允许凹部容纳在开口槽中还可防止这样产生的毛刺从销孔的内周面进一步向内突出，这就避免了必需进行包括去毛刺的附加加工。另外，通过在具有较大刚性的并使凹进部分与为此形成的轴向槽对准的部分上形成起着减小应力措施作用的轴向槽，可以进一步防止由形成凹进部分引起的刚性减小。

说明书附图

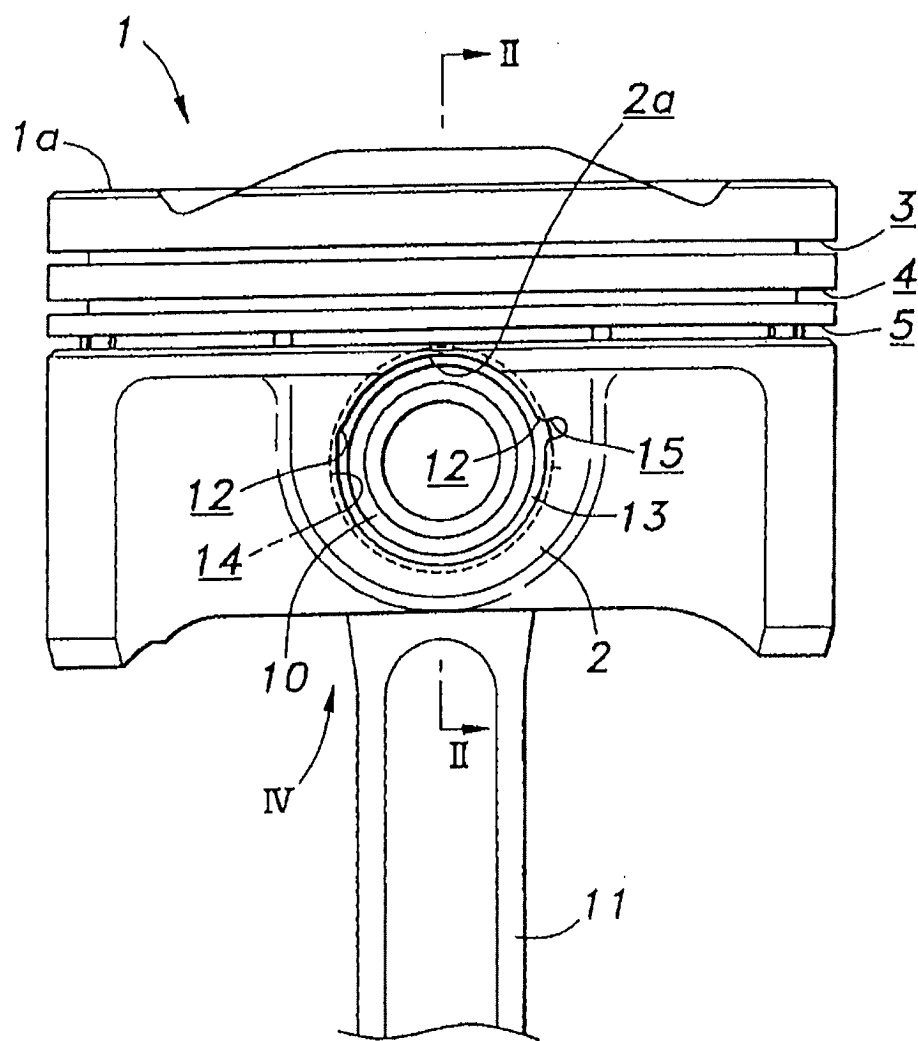


图 1

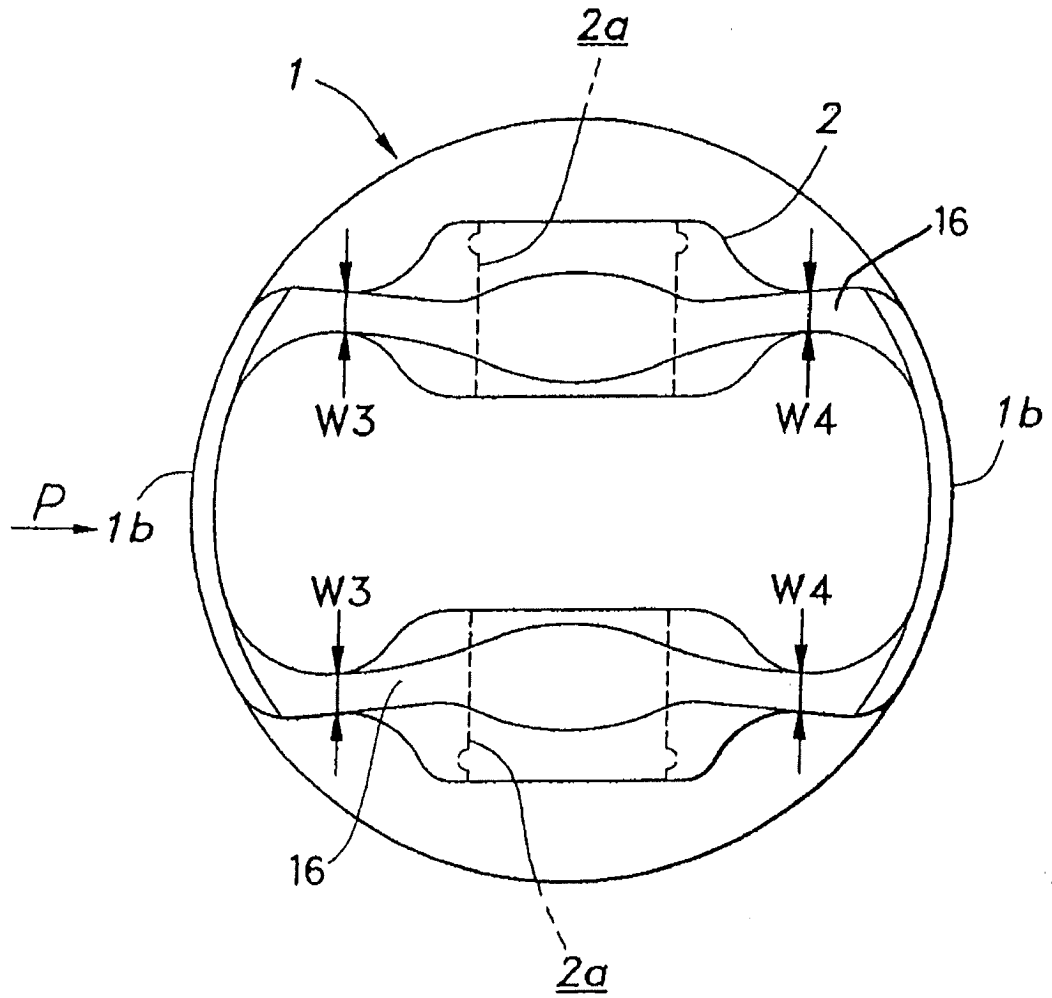


图 4



AUSLEGESCHRIFT 1 124 166

F 19681 VIII d/21 h

ANMELDETAG: 3. MÄRZ 1956

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 22. FEBRUAR 1962

1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Heizelement für elektrische Widerstandsöfen mit einer in den zu beheizenden Ofen ragenden Glüh schleife, deren Innendurchmesser um ein Vielfaches größer ist als der Abstand zwischen ihren durch ein Isolierstück mechanisch verbundenen verdickten Anschlußenden.

Heizelemente dieser Form sind an sich bekannt.

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß bei der beschriebenen Heizelementanordnung die Glüh schleife aus Verbindungen des Siliziums mit Elementen der IV. bis VI. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise aus Molybdändisilicid, besteht, die als Pulver mit einem Bindemittel angeteigt, ausgeformt und gesintert sind. Die Verwendung von hochtemperaturbeständigen Werkstoffen der vorgenannten Art für Heizelemente ist an sich bekannt. Demgegenüber kommt es bei der Erfindung auf die gleichzeitige Verwendung der eingangs genannten besonderen Form des Heizelementes (mit Glüh schleife) und des in der vorerwähnten Weise zusammengesetzten und gebildeten hochtemperaturbeständigen Werkstoffes an. Dies ergibt sich im einzelnen noch deutlicher aus der folgenden Beschreibung.

Die bekannten Chrom- und Chrom-Nickel-Legierungen können für Temperaturen oberhalb 1200° C nicht mehr als Heizleiter verwendet werden. Für diesen Temperaturbereich hat man daher pulvermetallurgisch hergestellte Hartstoffe entwickelt, welche auch in oxydierender Atmosphäre bis etwa 1700° C beständig sind. Alle diese Hartstoffe sind auf dem Element Silicium aufgebaut, sei es nun in der Verbindung mit Kohlenstoff oder aber als Disilicid der Übergangsmetalle der IV. bis VI. Gruppe des Periodensystems.

Diese harten und spröden Werkstoffe erfordern eine besonders stabile Ausführungsform der Heizleiter. So verwendet man diese in Form von Stäben oder Rohren, an deren beiden auseinanderliegenden Enden der Stromanschluß erfolgt. In allen Fällen muß der Stromanschluß wegen der thermischen Ausdehnung des Stabes durch bewegliche Kontakte, die entweder flexibel angebracht sind oder mit Federdruck an den Heizleiter gepreßt werden, erfolgen. Gerade für die höchsttemperaturbeständigen Heizleiter bis 1700° C, z. B. dem Molybdändisilicid, wird jedoch die Kontaktfrage zu einem besonderen Problem. Infolge des geringen Widerstandes derartiger Silicide müssen die Stromanschlußteile für sehr hohe Stromstärken ausgelegt werden. Hierdurch werden die Kontakte unbeweglich und schwer, und das Heizelement, welches bei der höchst zulässigen Tempe-

Heizelement für elektrische Widerstandsöfen
mit einer in den zu beheizenden Ofen
ragenden Glüh schleife

Anmelder:

Siemens-Planiawerke Aktiengesellschaft
für Kohlefabrikate,
Meitingen bei Augsburg

Beanspruchte Priorität:

Österreich vom 8. März 1955 (Nr. A 1346)

Dipl.-Ing. Dr. techn. Erich Fitzer, Wien,
ist als Erfinder genannt worden

2

ratur von 1700° C beansprucht werden soll, unterliegt bei diesen Arbeitstemperaturen nicht nur einer Durchbiegung, sondern versprödet auch sehr stark und ist bei Zwischenabkühlungen durch die Kontraktion bei derartig schweren Kontakten den Zug- und Biegebruchbeanspruchungen nicht mehr gewachsen, wodurch es bei derartigen Elementen sehr frühzeitig zum Bruch kommt.

Die Erfindung beruht nun auf der Erkenntnis, daß die bisherigen Heizelemente auf der Grundlage von Siliciumhartstoffen in Stab- oder Rohrform den technischen Anforderungen nicht genügen und daß infolge der schlechten mechanischen Eigenschaften, wie z. B. der Versprödung besonders bei den Typen für die höchsten Arbeitstemperaturen mit vorzugsweise Molybdän als Legierungsmetall des Siliciums, eine technische Anwendung größerer Einheiten bisher nicht möglich ist. Bei den neuen Heizelementen aus Hartstoffen auf Siliciumbasis, die als Legierungspartner Elemente der IV. bis VI. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente, wie Kohlenstoff, Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram, und gegebenenfalls weitere metallische oder nichtmetallische Zusätze enthalten, befinden sich beide Stromzuführungen an demselben Elementende. Diese Stromzuführungen liegen außerhalb der Heizzone und sind durch zusätzliche isolierende Vorrichtungen fest miteinander verbunden.

Heizelemente, deren beide Stromzuführungen an demselben Elementende angebracht sind, sind an sich

bekannt. Aus metallischen, mindestens in gewissen Grenzen plastisch verformbaren Materialien werden sie in verschiedenen Formen, wie z. B. Spiralen, Schleifen, Haarnadeln u. a., hergestellt. Der Vorteil solcher Formen zeigt sich bei ihrer Verwendung in einem Ofen. Für ein Element wird dann nur eine Durchführung durch das keramische Isoliermaterial benötigt; die Innenabmessung des Ofens kann daher — im Unterschied zu Öfen mit stab- oder rohrförmigen Elementen — größer als die Elementlänge gewählt werden. Eine derartige U- bzw. haarnadel-förmige Ausbildung des Elementes mit mechanisch fest verbundenen Kontaktschenkeln verlangt jedoch eine Kompensation der Querausdehnung bei der Aufheizung durch plastische Verformung der Elementschenkel. Sie schien somit auf Heizleiter aus plastisch verformbarem Material beschränkt. Für spröde Heizleitermaterialien, wie z. B. Kohlestäbe, wurden Anordnungen vorgeschlagen, die im Kopfteil des Elementes mit einer Lasche eines leitenden Materials verbunden sind, dessen Querausdehnung der der Kontaktenden entsprechen muß.

Dabei tritt aber eine weitere große Gefahr für derartige Elemente auf, nämlich die der Überhitzung des Elementes durch gegenseitige Anstrahlung der nahe beieinanderliegenden Schenkel.

Es ist z. B. bekannt, daß man für die aus Siliciumcarbid bestehenden Hochtemperaturheizleiter einen Mindestabstand des Elementes von einem anderen Element oder von einer Ofenwandung einhalten muß, der dem Produkt aus Stabdurchmesser mal π (3,142) entspricht. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei derartigen großen Schenkelabständen der Ausgleich der Querausdehnung des Elementes durch den spröden Werkstoff nicht kompensiert wird.

Eine Anordnung, wie sie etwa dem bereits bekannten Vorbild von geschlitzten Graphitstäben entspräche, kann also auf Heizelemente aus Hartstoff auf Siliciumbasis nicht übertragen werden. Bei Graphit als Heizleitermaterial mag die Gefahr der Überhitzung von geringerer Bedeutung sein. Graphit ist ja tatsächlich einer unserer höchstschmelzenden Feststoffe überhaupt. Die Arbeitstemperaturen für Graphitheizstäbe liegen etwa bei 50 bis 60% der absoluten Schmelztemperatur des Heizleiterelementes. Gegenseitige Anstrahlung und durch Überhitzung der gegenüberliegenden Schenkelseiten mag somit bei einem Graphitelement nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein. Die erfindungsgemäßen Materialien werden doch zumeist bei den höchstzulässigen Arbeitstemperaturen, z. B. bei Molybdänsilicid bei 1700°C, also bei 90% der absoluten Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen verwendet. Eine nur geringfügige Überhitzung der einander zugekehrten Schenkelflächen führt daher erfahrungsgemäß sofort zum Ausfall des Elementes. Diese obere Grenztemperatur muß, insbesondere in oxydierender Atmosphäre, besonders exakt eingehalten werden, weil Siliciumheizleiter eine schützende SiO_2 -Schicht benötigen. Diese schmilzt aber bekanntlich oberhalb 1700°C ab und kann daher bei Überhitzungen den darunterliegenden Werkstoff nicht mehr schützen.

Die Anwendung der vorliegenden Erfindung auf Heizelemente auf Siliciumbasis ist daher noch an eine zweite Voraussetzung geknüpft. Das heiße Ende des Heizelementes, welches freistrahrend, eventuell durch hochwarmfeste, elektrisch nicht leitende Materialien gestützt, in den Ofenraum hineinragt, muß daher zur

Vermeidung von Überhitzungen durch gegenseitige Anstrahlung derart schleifenförmig ausgebildet sein, daß der Schenkelabstand im Heizeil größer ist als der Schenkelabstand im kalten Anschlußteil.

Eine solche Ausgestaltung von Heizelementen aus Hartstoffen auf Siliciumbasis ermöglicht nicht nur ein Abfedern der Spannungen, welche infolge der thermischen Querausdehnung des Elementes gebildet werden, durch seine Schenkel, sondern gewährleistet auch die allseitig günstige Abstrahlung der im Heizeil erzeugten Wärme auf das Heizgut. Außerdem ermöglicht eine derartige Anordnung ein leichtes Einführen des Heizelementes durch die vorzugsweise nur im Ofenboden oder nur in der Ofendecke oder nur in einer Ofenseite angebrachten Einführungsöffnungen. Außerdem kann bei den derart ausgebildeten Heizelementen der elektrische Anschluß durch die gekoppelten Stromanschlüssen ebenfalls starr erfolgen. Der Heizleiter selbst kann daher viel schwächer als bei den üblichen Ausführungsformen dimensioniert werden, weil er mechanisch nur durch das Eigengewicht ohne Kontakte belastet wird. Diese Tatsache ist, wie bereits aufgezeigt worden ist, bei den neuen Höchsttemperaturheizleitern von größter Bedeutung.

Die schleifenförmige Ausgestaltung der Heizelemente aus Verbindungen des Siliziums mit Elementen der IV. bis VI. Gruppe des »Periodischen Systems«, vorzugsweise aus Molybdänsilicid ist somit, wie gefunden wurde, dann von besonderem Vorteil, wenn der Schenkelabstand der Heizelementenden, der zumindest kleiner als der Schenkelabstand im strahlenden Schleifenenteil ist, nur einen Bruchteil der gesamten Längenausdehnung des Elementes beträgt. Es wurde gefunden, daß derartige Formen aus den spröden Hartstoffen hergestellt werden können, wenn man die Elemente aus mit Bindemittel angeteigten Pulvern, in plastischem Zustand in dieser Form ausbildet und anschließend sintert.

Bei größeren Ausführungsformen der Heizelemente hat es sich bewährt, hochfeuerfeste Stützen aus nichtleitendem Material anzubringen. Als Materialien für die erfindungsgemäßen Heizelemente kommen z. B. SiC , TiSi_2 , MoSi_2 , WSi_2 und andere als höchsttemperaturbeständig und elektrisch leitend bekannte Materialien eventuell mit Zusätzen von hochschmelzenden Oxyden, Karbiden, Boriden und/oder Nitriden in Frage.

Als Beispiele der Grundformen der Heizleiter sind in Fig. 1 eine Ω -Form, in Fig. 2 eine M-(Mäander-) Form und in Fig. 3 eine Birnenform dargestellt. Sämtliche Formen können mit runden, quadratischen oder ähnlichen Querschnitten ausgeführt werden. Eine Profilierung der Oberfläche erleichtert in an sich bekannter Weise die Abstrahlung. Auch wirkt eine profilierte Oberfläche versteifend und somit festigkeitserhöhend im Hochtemperaturheizteil. In der Zeichnung sind die Glüh Schleife mit 1, die Anschlußenden mit 2 und das die Anschlußenden 2 mechanisch verbindende Isolierstück mit 3 bezeichnet.

Bei der Verwendung von molybdänhaltigen Hartstoffen hat sich die in Fig. 4 dargestellte Form der Anschlußenden bewährt. Es ist bekannt, daß molybdänhaltige Hartstoffe in dem Temperaturbereich von 300 bis 700°C einem sehr raschen oxydativen Zerfall unterliegen. Dieser Zerfallerscheinung wird nun durch die Ausgestaltung der Stromanschlüssen entgegengewirkt. Durch Verdickung der Anschlußenden

wird die Bildung der Stromwärme in diesem Teil wesentlich herabgesetzt. Da die Anschlußenden durch Luft oder zusätzliche Mittel gekühlt werden, findet an der Übergangsstelle zwischen Glühteil und Anschlußende ein starker Temperaturabfall statt. Durch entsprechende Dimensionierung und Kühlung der Anschlußenden kann der Temperaturverlauf zwischen Glühteil und Anschlußende so beeinflusst werden, daß die kritische Temperaturzone von 300 bis 700° C in den Verdickungsteil fällt, wie dies in Fig. 4 angedeutet ist. Außerdem wird der oxydative Zerfall des molybdänhaltigen Heizleiterwerkstoffes weitgehend gehemmt, wenn die kritische Temperaturzone des Heizleiterelementes gegenüber dem Zutritt von Luft abgeschlossen ist oder zumindest eine Luftströmung in diesen Teil verhindert ist. Durch das auf die Anschlußenden geschobene Isolierstück 2 wird eine Luftströmung an den gefährdeten Teilen des Anschlußendes vermieden.

Die Herstellung des Heizelementes erfolgt nach einem weiteren Merkmal der Erfindung dadurch, daß die gepulverten Hartstoffe, die aus Verbindungen des Siliciums mit Elementen der IV. bis VI. Gruppe des Periodischen Systems bestehen, mit einem siliciumhaltigen hydrolysierenden Bindemittel angeteigt und ausgeformt werden. Der so erhaltene Formling wird dann in bekannter Weise einer Sinterung unterzogen und nach seiner Fertigstellung in das Isolierstück 3 mit seinen Anschlußenden 2 eingesetzt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Heizelement für elektrische Widerstandsöfen mit einer in den zu beheizenden Ofen ragen-

den Glühschleife, deren Innendurchmesser um ein Vielfaches größer ist als der Abstand zwischen ihren durch ein Isolierstück mechanisch verbundenen verdickten Anschlußenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Glühschleife (1) aus Verbindungen des Siliciums mit Elementen der IV. bis VI. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise aus MoSi_2 , besteht, die als Pulver mit einem Bindemittel angeteigt, ausgeformt und gesintert sind.

2. Heizelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche im Heizteil profiliert ausgebildet ist.

3. Heizelement, das Molybdän als Legierungsmetall enthält, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturzone von 700 bis 300° C durch Vergrößerung des Querschnittes in den Anschlußenden liegt und eine Luftströmung durch das Isolierstück (2) in diesem Teil verhindert ist.

4. Heizelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Heizelementes als Bindemittel für das Anteigen des Pulvers ein hydrolysierendes Bindemittel, wie z. B. ein siliciumhaltiges, hydrolysierendes Bindemittel, verwendet wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 498 827;
österreichische Patentschrift Nr. 87 132.

In Betracht gezogene ältere Patente:

Deutsches Patent Nr. 1 010 668.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

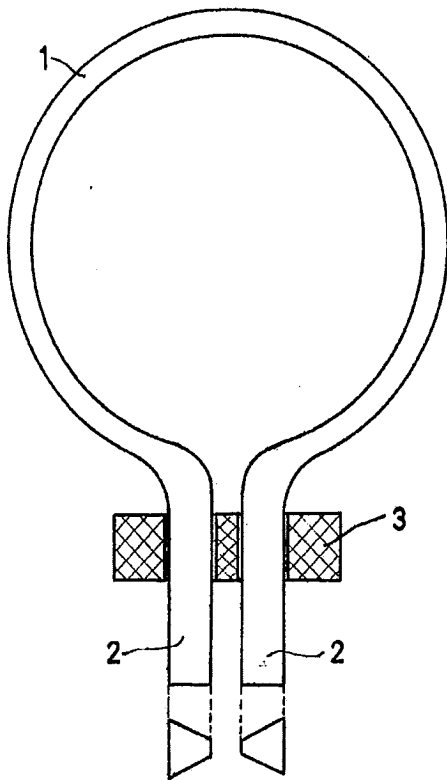


Fig. 2

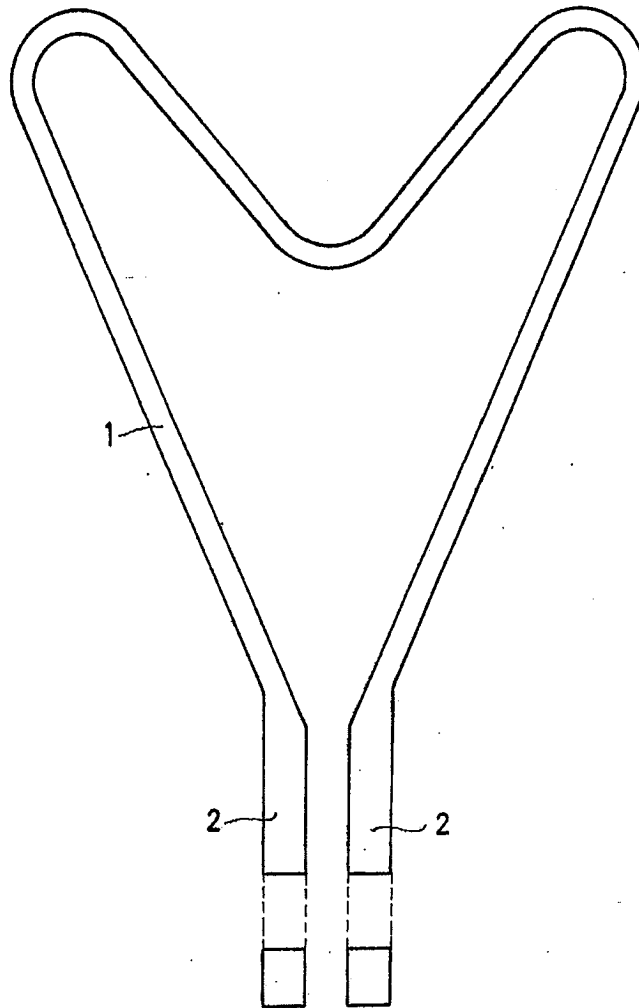


Fig. 3

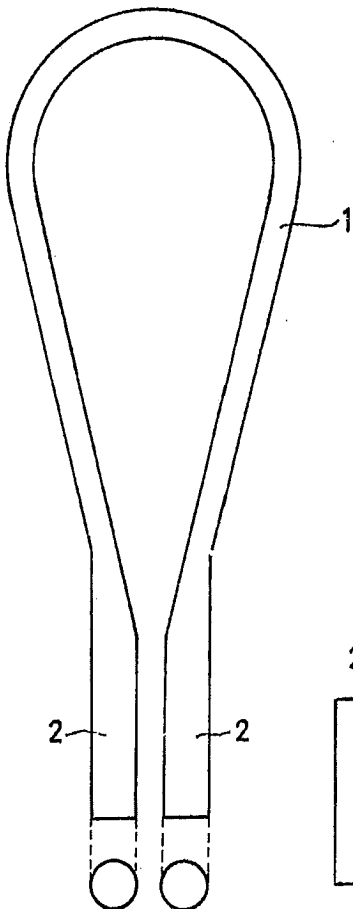
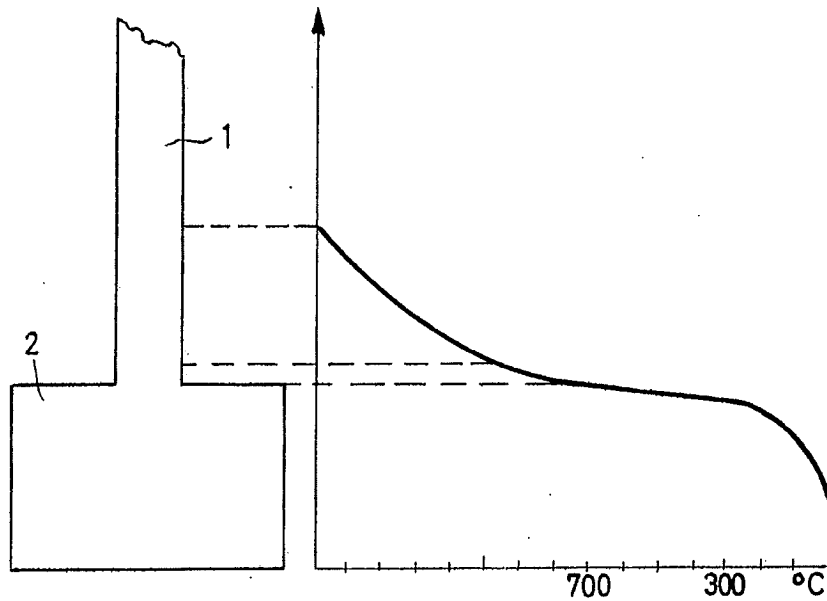


Fig. 4



PATENT SPECIFICATION



Application Date: April 11, 1938. No. 11100/38.

513,728

Complete Specification Accepted: Oct. 20, 1939.

COMPLETE SPECIFICATION

Improvements in or relating to Articles comprising Silicon Carbide

(A Communication from THE CARBOR-
UNDUM COMPANY, a Corporation of the
State of Delaware, United States of
America, of Niagara Falls, in the
County of Niagara and State of New
York, United States of America).

I, WILLIAM JOHN TENNANT, a British
Subject, of 111/112, Hatton Garden,
London, E.C.1, do hereby declare the
nature of this invention and in what
manner the same is to be performed, to
be particularly described and ascertained
in and by the following statement:—

This invention relates to articles com-
prising silicon carbide and is concerned
with the manufacture of such articles by
the process of building them up from a
plurality of separate parts.

One application of the invention is to
silicon carbide resistors, and particularly
those made by recrystallising silicon
carbide. The use of these resistors has
been limited by the fact that they could
only be made in simple shapes, for
example, in the form of straight rods, and
that there was difficulty in providing such
resistors with suitable terminal ends at
low cost. These terminal ends of the
resistor engage the holding means by
means of which the resistors are supported
and by which the electrical energy is
applied to the resistor. They are usually
made of material having a lower specific
resistance than the main part of the
resistor in order that they shall not get
as hot as the main part of the resistor
in use, and for this reason they are usu-
ally called "cold ends." The lower
temperature at the ends of the resistor is
desirable because the contact between the
rod and the holding means would other-
wise be destroyed by the high temperature
of the main part of the resistor.

One object of the present invention is
to enable silicon carbide articles to be con-
structed which are not necessarily
restricted to the simple shapes herein-
before made and another object of the
invention as applied to electrical resistors
is to provide improved cold ends for these
resistors.

According to the invention there is pro-
vided an article, for instance an electrical

resistor, comprising a plurality of silicon
carbide-containing parts integrally united
by a weld, or welds, comprising silicon
carbide. One or more of the silicon
carbide-containing parts may consist of
recrystallised silicon carbide. Further-
more one or more of these parts may con-
sist of siliconised silicon-carbide, that is
to say, silicon carbide containing silicon
in addition to that combined with carbon
to form the carbide.

The invention further comprises the
method of manufacturing the article
aforesaid according to which carbonaceous
material is placed between adjacent
surfaces of the silicon carbide-containing
parts, and the temperature of the joint
thereby formed is raised in the presence
of silicon until the silicon permeates the
joint.

The silicon carbide-containing parts
may be formed by a recrystallisation
process as described in Specification No.
366,605 or in the known manner of pro-
ducing silicon carbide articles which con-
sists in first forming the article of carbon-
aceous material and then heating it in the
presence of silicon. Thus, according to a
further feature of the invention an alter-
native method of making the article
aforesaid comprises placing a part pre-
formed of carbonaceous material adjacent
to another similar part or a part contain-
ing silicon carbide, with a layer of
carbonaceous welding material between
them, and heating the article in the
presence of silicon so that the silicon
permeates the joint to weld the two parts
together and also permeates the carbon-
aceous part, or parts, to convert it into
a siliconised silicon-carbide body.

The invention also comprises an elec-
trical resistor formed of silicon carbide
and provided with a terminal end, or
ends, of siliconised silicon-carbide joined
to the main part of the resistor by means
of a weld comprising silicon carbide.

The invention further comprises an
electrical resistor formed of a plurality of
parts composed of siliconised silicon-
carbide joined together by means of a weld
comprising silicon carbide.

Reference is made to the accompanying

[Price 1/111/112, Hatton Garden,
London, E.C.1, do hereby declare the
nature of this invention and in what
manner the same is to be performed, to
be particularly described and ascertained
in and by the following statement:—
This invention relates to articles com-
prising silicon carbide and is concerned
with the manufacture of such articles by
the process of building them up from a
plurality of separate parts.
One application of the invention is to
silicon carbide resistors, and particularly
those made by recrystallising silicon
carbide. The use of these resistors has
been limited by the fact that they could
only be made in simple shapes, for
example, in the form of straight rods, and
that there was difficulty in providing such
resistors with suitable terminal ends at
low cost. These terminal ends of the
resistor engage the holding means by
means of which the resistors are supported
and by which the electrical energy is
applied to the resistor. They are usually
made of material having a lower specific
resistance than the main part of the
resistor in order that they shall not get
as hot as the main part of the resistor
in use, and for this reason they are usu-
ally called "cold ends." The lower
temperature at the ends of the resistor is
desirable because the contact between the
rod and the holding means would other-
wise be destroyed by the high temperature
of the main part of the resistor.
One object of the present invention is
to enable silicon carbide articles to be con-
structed which are not necessarily
restricted to the simple shapes herein-
before made and another object of the
invention as applied to electrical resistors
is to provide improved cold ends for these
resistors.
According to the invention there is pro-
vided an article, for instance an electrical

Price 3s 6d.

Price 3s 4d. Price 33d.

drawings in which there are shown by way of example in Figures 1 to 4 various constructions of electrical resistors made in accordance with the present invention.

5 Referring to Figure 1, there is shown a resistor of hexagonal shape comprising a plurality of straight rod-like resistors 10 joined together and to terminal ends 11 by means of welds indicated at 12. The rods 10 are preformed by recrystallising the compact variety of silicon carbide or mixtures of the compact and regular varieties by passing a current of electricity through the rods. The terminal ends 11 are also preformed of recrystallised silicon carbide, for instance in the same manner as the resistor rods 10, or of porous carbon such as charcoal bonded by a carbonisable material such as casein.

20 The resistor rods and terminal ends are assembled as shown in Figure 1 and welded into an integral structure. For this purpose, the ends to be joined are coated with a carbonisable welding material, for example, a paste formed of casein and water, and are then brought together on a plate of carbon which can be heated to a high temperature by being connected in an electrical circuit. A small quantity of granular silicon is placed against each joint and in contact with the terminal ends and electric current is then passed through the carbon plate to raise its temperature rapidly.

35 The temperature of the parts being joined is raised to a high value, for instance above 1,800° C., such that the silicon rapidly penetrates the terminal ends and also permeates the welding material to weld the parts together. In the case of terminal ends preformed of recrystallised silicon carbide the silicon merely impregnates the terminal ends. In the case of terminal ends preformed of porous carbon,

45 the silicon which penetrates the terminal ends combines with the carbon to form silicon carbide; one method of forming a silicon carbide article, described and claimed in Specification No. 513,265, comprises shaping the article from a mixture of finely divided carbon and carbonisable binding material, placing the shaped article in contact with elemental silicon and heating the article 55 and the silicon to a temperature sufficient to cause a rapid impregnation of the silicon into the pores of the article and form silicon carbide *in situ*. Examination of this silicon carbide by X-ray diffraction methods shows that it has a pattern characteristic of a cubic material in contradistinction to the usual kind of silicon carbide which is hexagonal or trigonal. The structure of the silicon carbide combination, moreover, is reticular,

that is, the silicon carbide forms a substantially continuous network or skeleton structure throughout the article. The article, in addition to its silicon carbide, contains silicon-rich material in the interstices of the silicon carbide network or skeleton, and may also contain uncombined carbon. By the heat treatment in the presence of silicon, the silicon is also caused to permeate the welding material 75 to form a similar reticular silicon carbide structure serving to weld the resistors 10 together and to join the terminal ends thereto. It will be appreciated that in this process the silicon would also impregnate the parts of the resistors 10 immediately at the joints.

The terminal ends impregnated by silicon carbide as aforesaid may be said to be composed of siliconised silicon carbide and they have a lower specific resistance than the main portion of the resistor which is composed of recrystallised silicon carbide. Thus, these terminal ends will remain comparatively cool in use of the resistor and constitute the required cold ends.

A composition which has been found highly suitable for welding the joints between the separate parts of the resistor is made of the following ingredients:

200 grams cereal flour
500 grams carbon
200 grams charcoal

The above ingredients are thoroughly mixed dry and casein glue added to obtain the required consistency. This consistency can vary considerably, but for good results the following trends are observed. For large porous objects the composition should have the consistency of a rather heavy mortar and the surfaces to be joined should be generously wetted with casein glue and the excess glue wiped off before the composition is applied. Small objects require a thinner welding composition, a mix as thin as paint being used on delicate objects which will not stand trowelling.

In Figure 2 there is shown in elevation partly in section an electrical resistor of a shape not readily suitable for construction as a unit. This resistor is suitable for a temperature control device and may be generally of lower specific resistance than that shown in Figure 1. In Figure 2 a spiral element 13, a central terminal rod 14 and an outer terminal sleeve 15 are separately formed of porous carbon bonded by a carbonisable material. The spiral element 13 is joined at its ends to the terminal rod 14 and the terminal sleeve 15 respectively by welding. A carbonaceous welding material as hereinbefore described is introduced between the

parts to be joined and the article is subjected to a temperature of at least 1,800° C. in the presence of granular silicon. By this treatment the individual parts 13, 14 and 15 are permeated by the silicon and formed into a siliconised silicon-carbide composition. At the same time, the joints become welded to form an integral article as a result of the welding material being permeated by the silicon. The terminal rod 14 and terminal sleeve 15 are maintained in spaced relationship by means of an insulating refractory cement 17. If desired, the individual parts 13, 14 and 15 may be treated with silicon first to form silicon carbide-containing bodies and later welded together in the manner described.

In Figure 3 there is shown a silicon carbide resistor element of the conventional rod shape provided with "cold ends" in accordance with the invention. The main portion 18 of the resistor is made of recrystallised silicon carbide formed by passing a current of electricity through a rod formed from the regular or compact variety of silicon carbide. For each end of this rod there is provided a terminal end 19 formed of porous carbon bonded by a carbonisable material and applied to the end of the main portion 18 of the resistor with an interposed welding material, as hereinbefore described, in order to form the joints indicated at 20. The terminal ends and joints are then subjected to a temperature above approximately 1,800° C. in the presence of granular silicon such that the silicon permeates the terminal ends to provide the required low specific resistance and also the joint in order integrally to unite the terminal ends to the main part 18 of the resistor.

In Figure 4, there is shown an electrical resistor having a main heating portion 21 of spiral form with straight ends 22 joined to the spiral portion 21 by welds 23. The main spiral and straight parts consist of siliconised silicon-carbide and they are first formed of porous carbon and carbonisable bonding material, for instance by extrusion in the case of the spiral, and then subjected to a temperature in excess of approximately 1,800° C. in the presence of silicon. The several parts are then joined by a carbonaceous welding material and heat treated in the presence of silicon as aforesaid or alternatively, the parts are joined in their initial form so that the one heat treatment in the presence of silicon suffices. By this process the silicon permeates the joints and also the parts themselves, to unite them into an integral resistant element.

In addition to the specific examples

already given, many other shaped articles can be made by welding together parts made of recrystallised silicon carbide and/or parts of siliconised silicon carbide made from a mixture of porous carbon and carbonisable materials. Parts of the latter form can be treated prior to the welding operation to form a body containing silicon carbide or may be transformed to a silicon carbide body at the time of welding.

Silicon carbide articles made from porous carbon mixes have numerous properties which make them particularly advantageous in the making of electrical resistors, and especially in forming the "cold end" portions of, and extension or connector rods for, such resistors. Most important of properties in this respect is its extremely low specific resistance (as compared to recrystallised silicon carbide bodies), whereby in operation considerably less power is dissipated and the resulting temperature of the "cold end" considerably lowered. Such material also has a much lower electrical contact resistance which tends to prevent arcing at the points of contact with the terminals or terminal rods and minimises local heating. When such arcs do occur through a faulty mechanical contact there is less tendency for the arc to be sustained than in previously known forms of cold ended resistors. It is also possible to eliminate costly water-cooling units which have been used heretofore.

Having now particularly described and ascertained the nature of my said invention and in what manner the same is to be performed, as communicated to me by my foreign Correspondents, I declare that what I claim is:—

1. An article comprising a plurality of silicon carbide-containing parts integrally united by a weld, or welds, comprising silicon carbide.

2. An article as claimed in claim 1, wherein one or more of the silicon carbide-containing parts consists of recrystallised silicon carbide.

3. An article as claimed in claim 1 or claim 2, wherein one or more of the silicon carbide-containing parts consists of siliconised silicon-carbide.

4. The method of manufacturing the article claimed in any of the preceding claims, which comprises placing carbonaceous material between adjacent surfaces of the silicon carbide-containing parts and raising the temperature of the joint in the presence of silicon until the silicon permeates the joint.

5. The method of manufacturing the article claimed in any of the preceding claims 1 to 3, which comprises placing a

- part preformed of carbonaceous material adjacent to another similar part or a part containing silicon carbide, with a layer of carbonaceous welding material between them, and heating the article in the presence of silicon so that the silicon permeates the joint to weld the two parts together and also permeates the carbonaceous part, or parts, to convert it into a siliconised silicon-carbide body.
6. An electrical resistor formed of silicon carbide and provided with a terminal end, or ends, of siliconised silicon-carbide joined to the main part of the resistor by means of a weld comprising silicon carbide.

7. An electrical resistor formed of a plurality of parts composed of siliconised silicon-carbide joined together by means of a weld comprising silicon carbide.

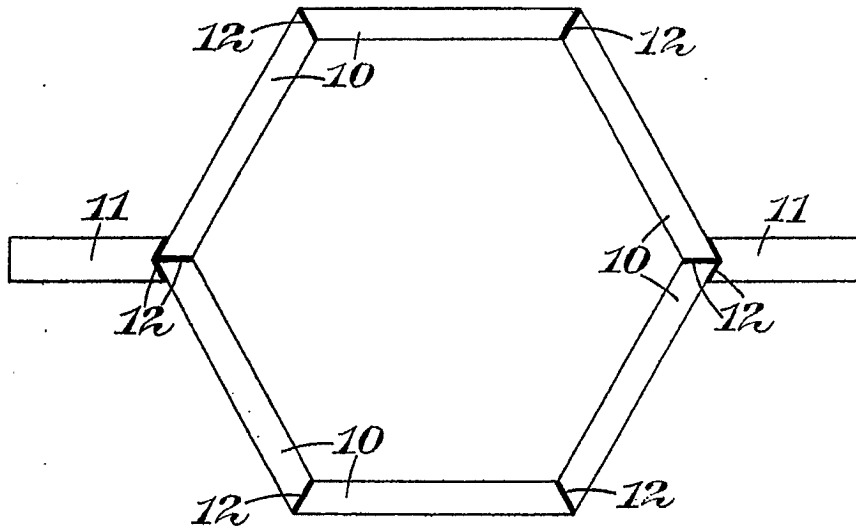
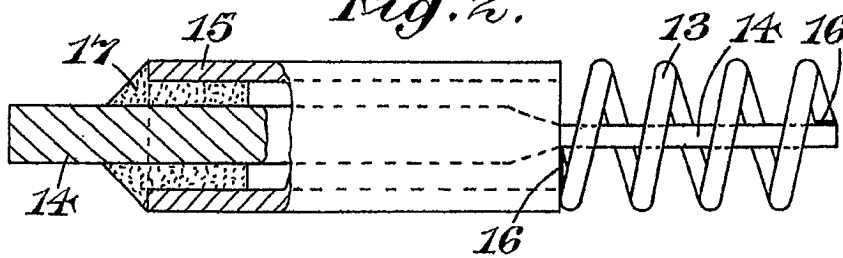
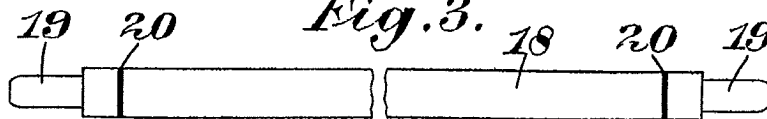
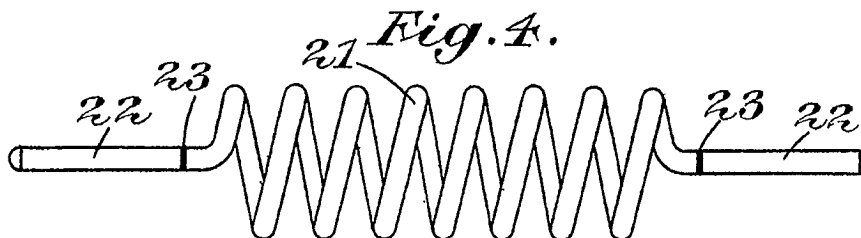
8. An electrical resistor substantially as herein described and as illustrated in any of the figures of the accompanying drawings.

9. The method of manufacturing an electrical resistor substantially as herein described.

Dated this 11th day of April, 1938.

BOULT, WADE & TENNANT,

Chartered Patent Agents,
111 & 112, Hatton Garden, London, E.C.1.

Fig. 1.*Fig. 2.**Fig. 3.**Fig. 4.*

PATENT SPECIFICATION

989,502

989,502



Date of Application and filing Complete
Specification: July 20, 1962.

No. 28125/62

Application made in Germany (No. S74922iild/21h) on July 20, 1961.

Complete Specification Published: April 22, 1965.

© Crown Copyright 1965.

Index at Acceptance:—C7 F (1A, 1G1, 1G3, 1V1, 1V2, 1L, 2A, 4A, 4D, 4E); B3 F (16A66, 16B2D, 16B4).

Int. Cl.:—C 23 c // B22d.

COMPLETE SPECIFICATION

DRAWINGS ATTACHED

Silicon-Containing Heating Element Bodies

We, SIEMENS-PLANIWERKE AKTIENGESELLSCHAFT FÜR KOHLEFABRIKATE, a German Company of Meitingen near Augsburg, Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

Our invention relates to electrically conducting components, such as heating rods for furnaces, which consist of silicon-containing material, and are provided with an electrically conducting coating or surface layer; and our invention also concerns itself with a method of producing such surface layers on a silicon-containing material.

Silicon-containing materials are preferably employed for the production of very high temperatures. Particularly employed are electric heating elements consisting of silicon carbide or molybdenum silicide or titanium silicide or another high-melting (refractory) silicide of a transition metal from the fourth to sixth groups of the periodic system of elements, excluding those transition metals of period 7. It is a difficult matter to reliably provide the body of a heating element with a contact layer as required for connecting the element to an electric cable or other electric-current supply component.

It is known to provide a heating-element body of the above-mentioned type with a contact layer of aluminium by a metal-spraying method. This, however, involves the danger that such a spray-deposited layer of aluminium, as soon as its thickness becomes greater than about 1 mm, tends to scale off or tends to exhibit in its entirety a rather poor adhesion and can be pulled off in the form of a more or less closed sleeve. A mechanical anchoring of such a metal layer by notching, ring-shaped grooves and the like in the heating-element body can mechanically pre-

vent such pulling of the contact sleeve from the element body. This, however, does not suffice to secure a fast broad-area adherence as required for a good transfer of electric current. It has also been proposed to subject aluminium layers, sprayed or extruded onto the silicon-containing body, to mechanical deformation for the purpose of improving the area adherence.

Detrimental to all mechanical expedients, however, is another phenomenon. That is, molybdenum silicide as well as other silicides tend to form relatively large quantities of SiO_2 -containing oxidation products at temperatures considerably lower than the incandescent temperature to which the heating elements must often be subjected in normal operation. These oxidizing temperatures in many cases are only a few hundred degrees centigrade. In the case of MoSi_2 , for example, the oxidation products contain the oxide anhydride of silicic acid as well as that of molybdic acid. The latter is known to have a very intensive tendency for growth. When the aluminium contact layer is not firmly area-joined with the silicide-containing heater-element body, the formation of the oxidation products results in a gradually increasing separation and loosening of the aluminium layer from the silicide-containing body and ultimately in an interruption of the electric contact.

The method according to the invention may be used for producing a contact layer of aluminium or other metallic material having a similar melting point, on a silicon-containing material consisting particularly of silicon carbide or a high-melting (refractory) silicide, preferably of molybdenum silicide or titanium silicide.

According to one aspect of the present invention there is provided a method for producing a metallic contact layer on a silicon-

[Price

containing heating element body consisting of silicon carbide or a silicide, comprising depositing a first portion of said contact layer as a coating on the outer surface of said body while the latter is substantially at room temperature to form an initial thin layer having a thickness less than 1 m.m., and preferably of 0.1 to 0.5 mm., and thereafter depositing in molten condition a second portion as a coating thicker than said first portion and of a material having a melting point at least as high as that of the material of said initial layer, whereby any oxide forming on said initial layer is removed by the molten material of said second portion so that said first and second portions become bonded together to form a unitary electrically conducting contact layer tightly bonded to said element body.

According to a second aspect of the present invention there is provided an article of manufacture comprising a silicon-containing heating element body of a material comprising silicon carbide or one of the group consisting of silicides of the elements molybdenum, titanium and other transition metals of the fourth to sixth groups of the periodic system, excluding the transition metals of period 7, said body having thereon a metallic electrically conductive contact layer formed of a plurality of coatings mutually forming an integral layer, the first of said coatings having been deposited on said body while the latter is substantially at room temperature and a second coating having been deposited onto said first coating in a molten condition.

The first and second coatings may be of materials having a melting point in the range of those of aluminium and aluminium alloys, i.e. 600° to 1200°C.

Preferably the first coating is deposited by metal spraying, for example with the aid of a spray nozzle or extrusion nozzle, and then the enveloping cover layer is deposited by casting it in molten form about the first deposited coating.

Another way of proceeding according to the invention is to deposit the first metallization of the contact area by applying the contact material electrolytically, by vapour deposition, thermal dissociation, or by cathode sputtering. Common to all these methods of deposition is the fact that the contacting area remains in cold condition, so that the formation of an oxide layer on the surface of the silicon-containing material is avoided. This is of utmost importance for the desired result of the method according to the invention.

If the underlying metal coating on the contact area of the silicon-containing body is deposited by the metal-spraying method, this method is preferably performed by subjecting the contact area of the silicon-containing body to grinding so that it assumes a smooth surface condition. Then, with the body in cold

condition, a thin aluminium layer is sprayed onto the contact area. During spraying, the metal being sprayed solidifies even while travelling through the air, and its kinetic energy causes it to become plastically deformed when impinging upon the body, thus securing a firm adhering pressure of the aluminium particles against the body of the heater element. As long as the spray-deposited coating remains thin, it secures an excellent electrical contact. However, while such a thin coating serves for establishing a good electric contact, it is in itself insufficient for reliable attachment of a terminal or other current conductor. This possibility, however, is afforded by the second, thicker layer which according to the invention is deposited in molten and hence liquid condition of the contact material. As mentioned, it is preferable to cast the cover layer about the spray-deposited thin layer. If for this purpose the contact surface of the silicide-containing body is heated, an oxide coating will be formed, but now this oxide coating does not occur on the silicide-containing surface of the heater-element body proper but rather on the surface of the spray-deposited aluminium layer. The oxide layer forming at this location is not detrimental. When it is contacted by the molten aluminium forming the second layer, the underlying spray-deposited aluminium layer becomes dissolved and liquified and thus becomes bonded with the melt of aluminium being cast about the body under conditions which cause removal of the oxide skin previously formed on the underlying aluminium layer. Any oxidic residue may then appear as a scum on the outer surface of the outer layer.

The same result can be obtained by substituting the casting of aluminium by immersion of the initially coated body into a mass of molten aluminium, or by embedding the initially aluminium-coated body in comminuted aluminium such as shavings, granules, or grains which, thereafter are heated to the melting point of this embedding mass of aluminium.

During subsequent cooling, the metal envelope produced in any of the ways according to the invention described above contracts to a greater extent than the silicon-containing material of the heater element. Consequently, an elastic deformation of the metal envelope now takes place. As a result, an electric contact with the heater body is secured of such a good mechanical quality that it remains preserved even after repeated, relatively slight heating of the contacted envelope during operation of the heater element.

The invention will be further explained with reference to the embodiments of heater elements according to the invention illustrated by way of example on the accompanying drawings in which :

Figure 1 is a plan view of a complete heater element.

Figures 2, 3 and 4 show, partly in section, the ends of respectively different heater-element bodies; and

Figure 5 is a lateral view of a contacted end of a heater element body with an electric cable attached thereto.

The main portion of the heater element shown in Figure 1 is constituted by the heater element proper and consists of the silicide-containing material, preferably of molybdenum silicide or titanium silicide. The main portion has a hairpin-shaped major part 1 of smaller cross section than the respective ends 2 and serves to assume glowing temperature during operation. The parts 2 consist of the same material and are integral with the part 1 but, due to their larger cross section, assume lower temperatures during operation. The two end parts 2 are followed by the contact portions 3 which are continuations of the low-temperature parts 2 and consist of the same silicide-containing material as the parts 1 and 2. However, the parts 3 are enveloped in a contact layer and their respective ultimate ends 4 each form a terminal for connection to a cable or other conductor 5 consisting, for example, of aluminium litz material. A connector, such as a terminal screw or bolt, joins the cable 5 with the end portion 3. The outer end of each cable 5 is joined with a cable shoe 6 for accommodating a pressure screw or the like attaching means for connection of the heating element to current-supply busses.

The operating temperature of the glowing part 1 of smaller cross section is at about 1700°C. The low-temperature part 2 is then at temperatures between 300°C and 700°C, naturally with a gradual transition zone between the above-mentioned high temperature to the lower temperature. When the element is in operation, the contact part 3 protrudes out of the furnace in which a heater element of the illustrated type is being used. Consequently, the part 3 has a still lower operating temperature than the low-temperature part 2 of the element.

Figures 2 and 3 show on larger scale only one end of the heater-element body in order to illustrate in which particular manner the contact layer is joined with the body of the element.

According to Figure 2, the end 10 of the heater element has a symmetrical shape of circular cross section. When producing the element, a thin aluminium layer of about 0.1 to 0.5 mm thickness is spray-deposited at 11. Thereafter the second layer 12 is deposited. For lucidity of illustration, the two layers 11 and the thicker layer 12, the latter being about 2 mm thick, are shown as separate strata. In reality, however, the original spray-deposited coating 11, as explained above, is melted when the outer layer 12 is cast about

the end of the heater element so that the two layers 11 and 12 become more or less coalesced and form a single unitary layer. A decisive advantage is the fact that after completion of this contact layer, no oxide layer is interposed between the contact layer and the end 10 of the heater element, because no oxide skin is formed when the metal layer 11 is being sprayed onto the cold heater element; whereas any oxide layer occurring during heating of the element body, already provided with the layer 11, occurs on this layer 11 and is dissolved and floated away when the layer 12 is cast about the body. For that reason, the method according to the invention reliably produces a sufficiently thick and strong contact layer of excellent adherence to the silicon-containing material of the heater element 10 proper.

In the embodiment according to Figure 3, the end of the silicide-containing body of the heater element to be provided with a contact layer is also of circular cross section but is given a shape which, seen from the glowing part of the element, first tapers toward the axis of the body and thereafter again widens. Placed upon this part 20 of the element body is a thin aluminium layer 21 of essentially uniform thickness. Thereafter the portion 20 and the spray-deposited layer 21 of the heater element are surrounded by casting with an envelope 22 of aluminium whose outer surface is cylindrical. Relative to the coalescence of the layers 21 and 22, the foregoing explanation of layers 11 and 12 in Figure 2 is also applicable to the embodiment of Figure 3. The drawing here again shows the two layers as separate strata only for the purpose of lucid illustration. With respect to the electric current transfer, the embodiment of Figure 3 also corresponds to that of Figure 2. In addition, however, the embodiment of Figure 3 affords the advantage of better resisting any mechanical pull in the direction of the longitudinal axis of part 20 and layers 21, 22. Consequently, the envelope 22 cannot be stripped off for mechanical reasons of structure as well as of metallic bonding.

The embodiment of Figure 4 generally corresponds to that of Figure 2. The free end of the heater-element body is denoted by 30. The spray-deposited thin layer of metal is designated as 31, and the thicker contact layer, cast about the layer 31, is denoted by 32. The part 30 is provided with regularly or irregularly shaped or distributed recesses 30a preferably of semispherical configuration. The thin metal layer 31 is spray-deposited upon the surface of the part 30 with substantially uniform thickness throughout. The contact layer 32 is cast about the body and is given an external cylindrical surface. In such a design, the recesses in the body of the heater element take care that the contact sleeve 32 cannot be stripped off even if a

strong pulling force is applied

As mentioned, aluminium or an aluminium alloy is particularly suitable for use in the spray-deposited layer as well as in the surrounding cast layer. However, instead of aluminium, other contact materials can also be used which have a melting point not too far remote from that of aluminium or aluminium alloys, in comparison with the melting or operating temperature of the silicon-containing material. The first layer and the second layer, that is, in the preferred embodiments, the spray-deposited inner layer and the outer or cast layer, can also be made of respectively different contact materials so chosen that the first-deposited layer serving for metallizing the contact end of the heater-element body, may melt at least superficially when the second, thicker layer is being cast about the inner layer, so that any oxide coatings which may have been formed when the contact end was heated during the casting operation, are floated away.

The silicon-containing body of the heater element is very brittle. If a reliable electric contact engagement is to be obtained, it is not only necessary to secure a reliable electric contact between the end of the element body and a metal layer as described above, but it is also desirable to ensure a good connection of the cable, terminal or other circuit component that must be connected with the element. It has been found that if such a current-conducting component is directly clamped to the contact end of the element, the brittle body of the element may easily be cracked or broken. Furthermore, such heater elements may have low-ohmic resistance and operate with relatively high current intensities. Under such conditions, there is the danger that the current supplying components may be subjected to considerable heating, which also requires the provision of a permanently reliable contact connection.

Figure 5 illustrates an embodiment, which satisfies the just-mentioned requirements and desiderata and shows a suitable attachment to a contact surface on a heating element produced and designed in accordance with the invention. According to this embodiment, the contact end of the element body is flattened as indicated by the separation line 40 in Figure 5. These angularly related lines represent respective planes that are both perpendicular to the plane of illustration. The contact end of the silicon-containing body, here denoted by 41, is flattened at the location area in accordance with these two boundary planes 40, the flattening being done by machining, for example.

Deposited upon the contact end 41 of the element body, thus flattened at 40, are the two above-described metal layers 42 and 43. A cable 44 of aluminium litz is equipped with a cable shoe 45 preferably consisting also of

aluminium. The cable shoe 45 is in good electrical contact with the bare ends of the litz wires of the cable 44. The shoe 45 has the nesting shape apparent from Figure 5, and contacts the flattened area. Consequently, when mounted together with the heater element, the shoe 45 supplements the flattened end of the element so as to form a full cylinder together therewith. Thus joined together with the heater element, the cable shoe 45 is fastened together with the contact end of the element body 41 by an aluminium rivet 46. Another way of joining the cable shoe 45 with the element body 43 is by cold welding or by upsetting under pressure. All of these joining methods are known and available as permanent connections as contrasted to removable screw or clamp connections.

WHAT WE CLAIM IS:

1. Method for producing a metallic contact layer on a silicon-containing heating element body consisting of silicon carbide or a silicide, comprising depositing a first portion of said contact layer as a coating on the outer surface of said body while the latter is substantially at room temperature to form an initial thin layer having a thickness less than 1 mm., and preferably of 0.1 to 0.5 mm., and thereafter depositing in molten condition a second portion as a coating thicker than said first portion and of a material having a melting point at least as high as that of the material of said initial layer, whereby any oxide forming on said initial layer is removed by the molten material of said second portion so that said first and second portions become bonded together to form a unitary electrically conducting contact layer tightly bonded to said element body.

2. Method according to claim 1, said first portion of said contact layer being deposited by spray metallizing, and said second portion being deposited by casting the molten material around said first portion.

3. An article of manufacture comprising a silicon-containing heating element body of a material comprising silicon carbide or one of the group consisting of silicides of the elements molybdenum, titanium and other transition metals of the fourth to sixth groups of the periodic system, excluding the transition metals of period 7, said body having thereon a metallic electrically conductive contact layer formed of a plurality of coatings mutually forming an integral layer, the first of said coatings having been deposited on said body while the latter is substantially at room temperature, and a second coating having been deposited onto said first coating in a molten condition.

4. An article according to claim 3, wherein said first and second coatings are of materials having a melting point in the range of those of aluminium and aluminium alloys, i.e. 600°C. to 1200°C.

5. An article according to claim 3 or 4, wherein the first coating has been applied with a thickness of less than 1 mm. and preferably between .1 mm. and .5 mm..
- 5 6. An article according to claim 3, 4 or 5, at least one of said coatings comprising said contact layer consisting of aluminium.
7. An article according to any one of claims 3 to 6, and further including current
10 supply means permanently joined with said contact layer.
8. An article according to claim 7, said current supply means comprising flexible aluminium litz cable, and rivet means forming
15 the joint between said aluminium cable and said contact layer and with said heating element body.
9. An article according to claim 8, said heating element body having a shaped connecting sleeve, and said current supply means comprising a connecting cable having a metallic cable shoe matable with said shaped sleeve, said rivet means joining said connecting sleeve with said cable shoe.
- 20 10. An article according to one of claims 3 to 9, said body being formed with at least one inwardly concave recess, and said contact layer having an inwardly projecting surface mating with said recess for providing mechanical resistance to axial shearing forces
30 tending to pull said contact layer from said body.
11. A method for producing a metallic contact layer on a silicon-containing heating element body consisting of silicon carbide or
35 a silicide, substantially as hereinbefore described with reference to Figures 1, 5 and any one of Figures 2 to 4 of the accompanying drawings.
12. An article of manufacture comprising
40 a silicon-containing heating element body manufactured by the method according to claim 1 or 2.
13. An article of manufacture comprising a silicon-containing heating element body
45 substantially as hereinbefore described with reference to Figures 1, 5 and any one of Figures 2 to 4 of the accompanying drawings.

HASELTINE, LAKE & CO.,
Chartered Patent Agents
28, Southampton Buildings,
Chancery Lane, London, W.C.2.
Agents for the Applicants.

Fig 1

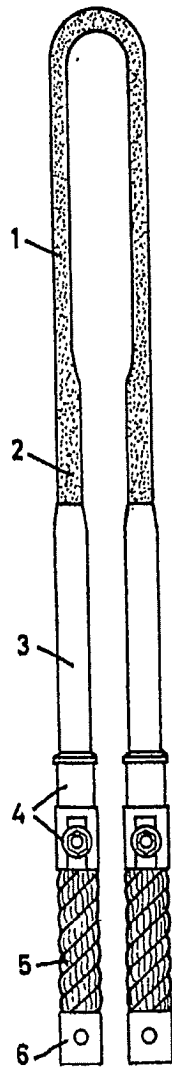
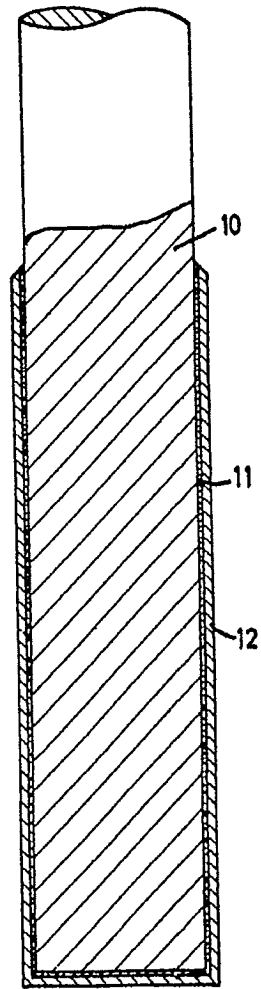


Fig. 2



F



2 SHEETS

2 SHEETS This drawing is a reproduction of
the Original on a reduced scale.
SHEETS 1 & 2

Fig. 3

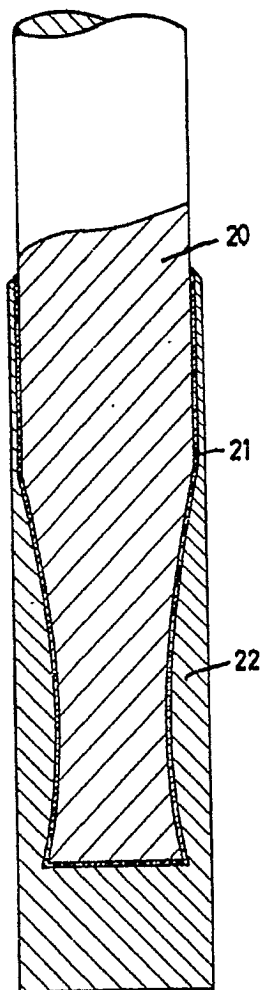


Fig. 4

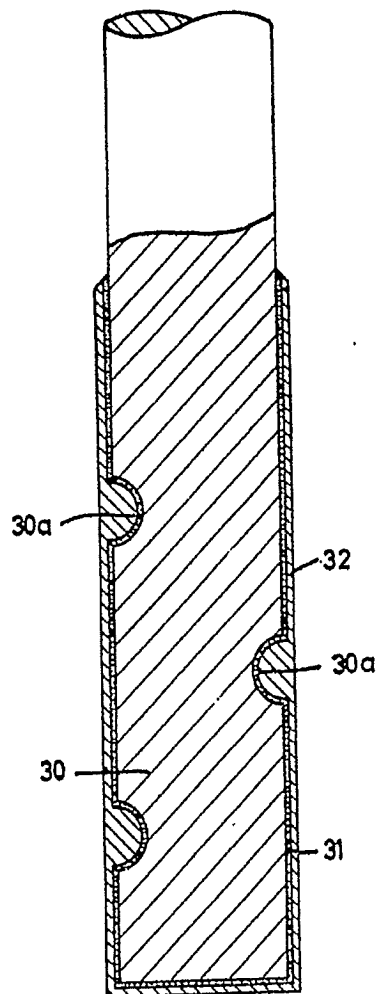


Fig. 5

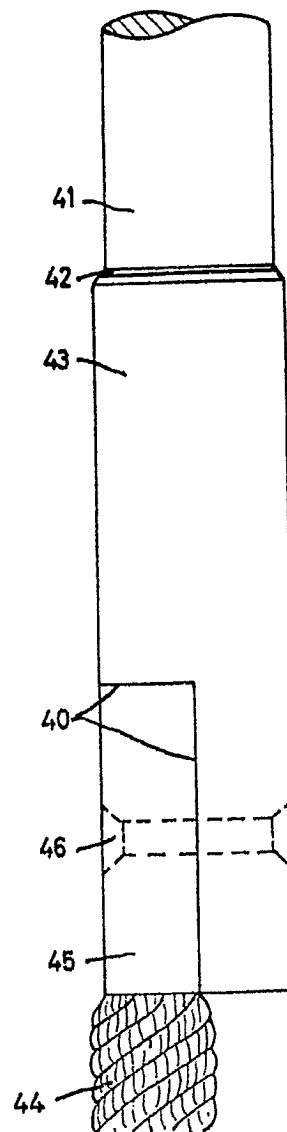


Fig 1

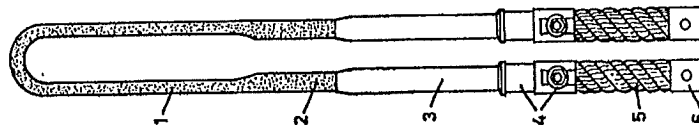


Fig. 2

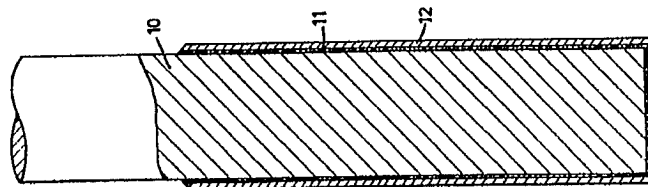


Fig. 3

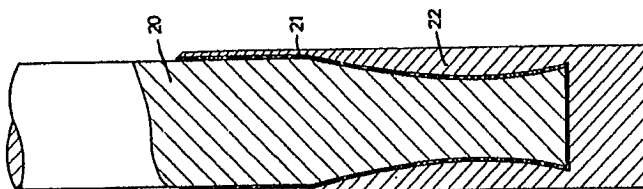


Fig. 4

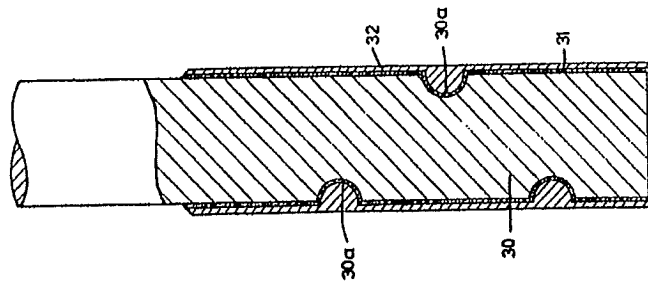
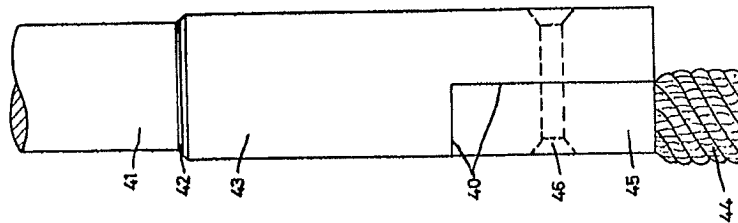


Fig. 5



DRAWINGS ATTACHED

- (21) Application No. 10292/68 (22) Filed 4 March 1968
 (31) Convention Application No. 6703548 (32) Filed 7 March 1967 in
 (33) Netherlands (NL)
 (45) Complete Specification published 17 Feb. 1971
 (51) International Classification H 05 b 3/14
 (52) Index at acceptance

H5H 2E4H1A

H1D 17A1A 17A1Y 17A2B 17A2Y 17AY 31

H1K 213 252 253 281 302 312 329 34Y 36Y 381 422 42X

459 469 470 486 491 531 53Y 579 57Y 592 622

623 624 62Y



(54) MICRO-HEATING ELEMENT

- (71) We, PHILIPS ELECTRONIC AND ASSOCIATED, INDUSTRIES LIMITED, of Abacus House, 33 Gutter Lane, London, E.C.2., a British Company, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—
- 10 THIS INVENTION relates to micro-heating elements, which are to be understood in this Specification to mean elements in which the heating resistor is not longer than three millimetres.
- 15 Such heating elements may be used for heating cathodes for small-size electron tubes such as are used, for example, in mobile radio-telephones and transistorized television sets.
- 20 Heating elements of metal have the disadvantage that their resistivity is not very high so that stable elements of a sufficiently high resistance can only be obtained with difficulty, if at all.
- 25 Semiconductor materials have a higher resistivity. For the purpose referred to above, they must however be able to withstand high temperatures and must also be chemically fairly inert. This desired combination of properties is found in silicon carbide.
- 30 Such micro-heating elements could be obtained by grinding down silicon carbide crystals, but these are comparatively expensive and difficult to grind to size. If considerably cheaper silicon carbide plates obtained by sintering are used, then difficulties are encountered in manufacturing large quantities of elements of uniform resistivity. Furthermore, sintered elements of small dimensions are very weak mechanically.
- 40 The invention provides a micro-heating element, comprising a silicon carbide single-crystal whisker less than 3 mm long and provided with electric supply conductors thereto.
- Such a "whisker", i.e. a grown single-crystal hair-like filament, may have a circular, polygonal, or other cross-section. It may be strip-shaped.
- The whiskers may, for example, be reproducibly manufactured by depositing them on the walls of a cavity present in a silicon carbide body by recrystallisation and/or condensation of silicon carbide in an inert gas atmosphere containing lanthanum at temperatures above 2000°C, preferably between 2200°C and 2600°C. Such a method is described and claimed in Patent Specification 1,208,001.
- In another method the whisker crystals may be grown on a substrate from a gas phase containing silicon and carbon by providing finely-divided iron locally on the substrate and heating it to a temperature above 1200°C, during which process silicon and carbon are absorbed from the gas phase by the iron, and silicon carbide crystals are deposited on the substrate. Such a method is described and claimed in co-pending Patent Application 56404/67 Serial No. 1213156.
- As is well-known it is important that heating elements should have a positive temperature coefficient of resistance. This may in the present example be achieved by carrying out the whisker crystallisation in an atmosphere containing a suitable additive, such as nitrogen, which will be incorporated in the whiskers.
- After obtaining whiskers of the desired thickness and resistivity in the manner described, they may be divided along their length direction to provide a large number of heating elements.
- In order that the invention may be readily carried into effect an embodiment will now be described in detail, by way of example with reference to the accompanying diagrammatic drawing, which shows a cathode having a heating element according to the invention.
- A silicon carbide crystal containing an additive such as 10^{17} atoms per cm^3 of nitrogen

[Price 25p]

to make its temperature coefficient of resistance positive is indicated by 1. Current supply wires 2 may be provided in a simple manner by connecting the ends of the whisker 1 to wires of a refractory metal, for example by means of solder 3 consisting of a gold alloy containing 5% by weight of tantalum. Such joints can withstand temperatures up to 1300° C. Suitable soldering materials for higher temperatures are, for example, nickel containing 5% by weight of molybdenum (up to 1500°C) or of tungsten (up to 1800°C).

When using the heating element 1 in a cathode of an electron tube, it is important that the heating circuit should be electrically separated from the cathode. In the embodiment shown this is achieved in a simple manner by providing an insulating layer 4 on the crystal. This layer can withstand high temperatures and may be made, for example, of an oxide or nitride of aluminium or silicon. On this layer is deposited a metal layer which carries a mass 5 of a thermionic emitter, for example barium oxide containing an addition of calcium.

silicon carbide single-crystal whisker less than 3 mm long and provided with electric current supply conductors thereto.

2. An element as claimed in Claim 1, wherein the silicon carbide contains an additive which makes its temperature coefficient of resistance positive.

3. An element as claimed in Claim 2 wherein the additive comprises nitrogen.

4. An indirectly heated cathode including a micro-heating element, substantially as herein described with reference to the accompanying drawing.

5. An indirectly heated cathode provided with a heating element as claimed in any of Claims 1 to 3.

6. An electric discharge tube including a cathode as claimed in Claim 4 or Claim 5.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A micro-heating element, comprising a

C. A. CLARK,
Chartered Patent Agent,
Century House,
Shaftesbury Avenue,
London, W.C.2.
Agent for the Applicants.

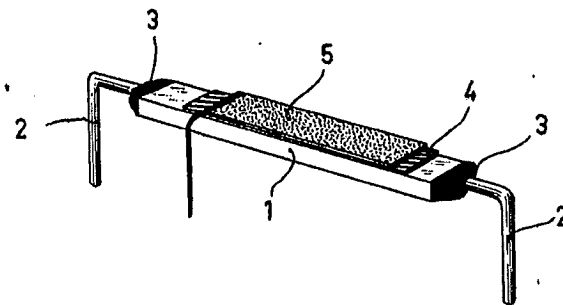
Printed for Her Majesty's Stationery Office, by the Courier Press, Leamington Spa, 1971.
Published by The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.

1222887

COMPLETE SPECIFICATION

1 SHEET

*This drawing is a reproduction of
the Original on a reduced scale*



DRAWINGS ATTACHED

1 279 478

- (21) Application No. 60101/69 (22) Filed 9 Dec. 1969
 (31) Convention Application No. 783 851 (32) Filed 16 Dec. 1968 in
 (33) United States of America (US)
 (45) Complete Specification published 28 June 1972
 (51) International Classification H05B 3/62 3/40
 (52) Index at acceptance
 H5H 1G 2E4H1A 3C



(54) HEATING ELEMENT

- (71) We, THE CARBORUNDUM COMPANY, of 1625, Buffalo Avenue, Niagara Falls, New York, United States of America, a corporation organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—
- This invention relates to heating elements and, more particularly, to electrical heating elements.
- Electrical heating elements, such as those of silicon carbide, which are capable of producing and withstanding temperatures in the range of 1000 to 1500°C are well-known in the art. These heating elements are used in a variety of applications but are especially useful in the production of float glass where-in they are inserted into a furnace through a hole in the furnace wall. Such heating elements generally comprise three elongated conductors each having a low resistance segment and a high resistance segment wherein the high resistance segments are connected to one another by a connecting member in a three-phase star connection. The connecting member is generally of a material having the same resistivity as the high resistance segments of the elongated conductors. The elongated conductors are generally in the form of hollow tubes in order to provide a high surface area for heat radiation while providing a relatively small cross-section of material transverse to current flow to provide for electrical resistance heating. These elongated conductors are generally inserted in holes in the connecting member.
- When the elongated conductors are in the form of tubes, plugs are inserted in the ends of the conductors in order to eliminate oxidation of the tubes caused by hot gases passing therethrough, i.e. the so-called "chimney effect" which occurs when the tubes are in a vertical position.
- Although such heating elements have found wide acceptance they suffer from a number of disadvantages. First, the plugs are prone to fall out damaging the glass underneath and permitting the above-described undesirable chimney effect to oxidize and degrade the heating element. Differences in resistance between the legs of the star connection also frequently cause undesirably uneven heating. Since the elongated conductors are inserted in the connecting member, the transverse dimension of the connecting member must be greater than that of the elongated conductors requiring a larger hole in the furnace wall.
- Accordingly it is an object of the present invention to provide a heating element which is substantially free of one or more of the disadvantages of previously proposed elements.
- Another object is to provide novel heating elements which do not require the use of plugs in order to eliminate the chimney effect.
- According to the present invention there is provided a heating element for an electric furnace, said element being adapted for three-phase star connection and comprising three conductors and a common connecting member, each of said conductors being a tubular member comprising, at least in part, silicon carbide, said tubular members each having a low resistance segment and a high resistance segment, the free ends of said high resistance segments being fixed to said common connecting member and being closed thereby, and said connecting member comprising silicon carbide of lower resistivity than that of the conductors.
- Embodiments of the present invention will now be described with reference to the accompanying drawing, wherein:
- Figure 1 is a side elevational view, partially in cross-section, of one form of heating element according to the present invention;
- Figure 2 is a side elevational view, partially in cross-section, of another form of heating element according to the present invention;
- Figure 3 is a perspective view of a connecting member in the heating element of Fig. 1;
- Figure 4 is a cross-sectional view of the heating element along line 4—4 of Fig. 1; 100

Figure 5 is a cross-sectional view along the line 5-5 of Fig. 1;

Figure 6 is a cross-sectional view along the line 6-6 of Fig. 2;

5 Figure 7 is a schematic diagram of the resistances of the various portions of the heating elements of Figs. 1 and 2, showing the heating elements connected in three-phase star connection.

10 Referring now to Figs. 1, 4 and 5, the heating element 10 comprises three elongated tubular parallel conductors 11, 12 and 13 joined together at one end by a connecting member 14.

15 The conductor 11 has a tubular low resistance segment 15 and a tubular high resistance segment 16. In the end of the low resistance segment 15 remote from the high resistance segment 16 is a transverse hole which receives a pin 17 which is employed in a known manner to keep the heating element 10 from slipping into the furnace. The end of the conductor 11 remote from the connecting member 14 is provided with an aluminium coating 18 which constitutes means for electrically connecting this end to a source of power not shown. The low resistance segment 15 is attached to the high resistance segment 16 by any convenient means, such as a welding or by use of the cementitious composition described in U.S. Patent 2,907,972 and especially Example 2 thereof. Given that the high resistance segment is made of silicon carbide, the low resistance segment 15 can be of any suitable material which will withstand the temperatures to which the heating element is raised but is preferably a carbonaceous material which has been impregnated with silicon in order to reduce its total overall electrical resistance and is preferably constructed of a material having a resistivity of 0.0005 to 0.010 and preferably 0.002 to 0.003 ohm-centimeters at room temperature about 25°C. One such material found suitable for the purpose is that made according to U.S. Patent No. 2,431,326. The tubular low resistance segment 15 and the tubular high resistance segment 16 generally have equal outer diameters but the inside diameter of the low resistance segment 15 is preferably less than that of the high resistance segment 16. Given that the low resistance segment is made of silicon carbide, the high resistance segment 16 can be constructed of any suitable material which will withstand the temperatures to which it is raised but is generally large grain silicon carbide having a resistivity of 0.001 to 10.0 and preferably 0.09 to 1.10 ohm-centimeters measured at the operating temperature and is preferably a silicon carbide body produced as described in U.S. Patent No. 2,941,962. The conductors 12 and 13 are identical to conductor 11. The connecting member 14 which

is fabricated in one piece, is provided with a cylindrical projection 19 having an outside diameter substantially equal to the inside diameter of the high resistance segment 16 of the conductor 11. The cylindrical projection 19 is received in the conductor 11 to form a rigid, electrically conductive junction.

Referring now to Fig. 2, the heating element 20 comprises three conductors 21, 22 and 23 connected at one end by connecting member 24 which is identical to connecting member 14. The conductor 21 comprises a low resistance segment 25 and a high resistance segment 26 formed by cutting a uniform helical slit 27 through the wall of the segment 26. The conductors 22 and 23 are identical to the conductor 21 and are connected to the connecting member 24 in the same manner as in the heating element 10. Fig. 2 illustrates the manner in which the heating elements 10 and 20 are inserted through a hole in the wall of the furnace. The conductors 21, 22 and 23 fit through holes in a frustoconical plug 29 which is seated in a correspondingly shaped hole in the upper wall of the furnace. When inserted in the hole, the plug 29 occupies the illustrated position under its own weight and that of the heating element 20. The pin 17 which may be a refractory metal or ceramic material keeps the element 20 from slipping into the furnace.

As shown in Fig. 3, the connecting member 14 comprises a base portion 30 having attached to the upper surface thereof three cylindrical projections 19, 31 and 32 the axes of each of which are perpendicular to the upper surface 33 of the base member 30 and are parallel to one another. As is apparent the projections 19, 31 and 32 serve to close the ends of the conductors 11, 12 and 13 and therefore eliminate the chimney effect. Furthermore should one of the projections come loose the connecting member 14 will still be fixedly held by the other two projections and cannot fall into the furnace as can the plugs used in prior elements. The connecting member 14 is made of silicon carbide of high density and low resistivity and preferably has a density of 3.00 to 3.10 grams per cubic centimeter and a resistivity of 0.001 to 1.0, and preferably 0.01 to 0.10 ohm-centimeters at room temperature (about 25°C). The connecting member 14 is most preferably silicon carbide produced as described in U.S. Patents Nos. 2,907,972 and 2,938,807. The area A (Fig. 3) measured transverse to the direction of flow of current in the base portion 30 is greater and preferably at least three times greater than the area measured transverse to current flow of the segments 16 or 26. The length L of the connecting member 14 is preferably no greater than the maxi-

5 mum distance between extreme portions of the conductors 11 and 13. By means of this construction, the heating elements 10 or 20 can be inserted through a hole in the furnace wall which is no bigger than the maximum distance between extreme portions of the conductors 11 and 13. Furthermore, in existing furnaces designed to accommodate heating elements employing the larger prior connecting members, heating elements of the present invention can be employed which have conductors of larger diameters and therefore larger heat radiating surfaces.

15 The particular advantages of the materials and structures of the heating elements of the present invention are illustrated schematically in Fig. 7, wherein R^1 represents the resistance in ohms of the low resistance segment 15 of the conductor 11; R^2 represents the resistance in ohms of the high resistance segment 16 of the conductor 11; R^3 and R^4 represent corresponding segments of the conductor 12; and R^5 and R^6 represent corresponding segments of the conductor 13; R^7 represents the resistance in ohms of that portion of the connecting member 14 lying between the conductors 11 and 12; and R^8 represents the resistance in ohms of that portion of the connecting member 14 lying between the conductors 12 and 13. R^1 is smaller than R^2 in order to confine the heat producing portion of the conductor 11 to that portion furthest from the furnace wall. Since the conductors 11, 12 and 13 are manufactured by mass production techniques the resistances R^1 , R^3 and R^5 are substantially equal to one another as are the resistances R^2 , R^4 and R^6 . In previously proposed heating elements, the connecting member was typically made of the same material as the conductors, the resistance of the first leg being equal to the sum of the resistances R^1 , R^2 and R^7 , that of the second leg being equal to R^3 plus R^4 and that of the third leg being equal to the sum of R^5 , R^6 and R^8 . However in the present invention because of the large area A and the use of silicon carbide of low resistivity, R^7 and R^8 are substantially equal to zero resulting in an element having substantially equal resistances in all legs of the star connection.

WHAT WE CLAIM IS:—

55 1. A heating element for an electric furnace, said element being adapted for three-phase star connection and comprising three conductors and a common connecting member, each of said conductors being a tubular member comprising, at least in part, silicon carbide, said tubular members each having a low resistance segment and a high resistance segment, the free ends of said high resistance segments being fixed to said common connecting member and being closed thereby, and said connecting mem-

ber comprising silicon carbide of lower resistivity than that of the conductors.

2. A heating element according to claim 1 wherein each of said conductors comprises a tubular member of uniform outside diameter.

3. A heating element according to claim 1 or 2, wherein said common connecting member has three projections fitting inside the ends of said tubular members to attach fixedly said connecting member to said conductors.

4. A heating element according to any preceding claim, wherein the total resistance in ohms of that portion of the connecting member in series circuit with adjacent conductors is less than the resistance in ohms of the high resistance segment of each conductor.

5. A heating element according to any preceding claim, wherein the low resistance segment is constructed of a carbonaceous material impregnated with silicon.

6. A heating element according to any preceding claim, wherein the high resistance segment is constructed of silicon carbide.

7. A heating element according to claim 6, wherein the silicon carbide of the high resistance segment has a resistivity of 0.001 to 10.0 ohm-centimeters.

8. A heating element according to any preceding claim, wherein the high resistance segment comprises a spiral portion.

9. A heating element according to any one of claims 1 to 8, wherein the connecting member is constructed of silicon carbide having a resistivity of 0.001 to 1.0 ohm-centimeters at room temperature.

10. A heating element according to claim 1, wherein each conductor is of elongated cylindrical form and comprises a first tube forming the low resistance segment, having means at one end to connect it to a source of power and connected at the other end to a second tube forming the high resistance segment, whose outside diameter is equal to the outside diameter of the first tube and whose inside diameter is greater than the inside diameter of the first tube and wherein the connecting member has a base member whose area transverse to flow of current is greater than the area transverse to flow of current in the second tube and three cylindrical projections, the outside diameter of each being substantially equal to the inside diameter of the second tube, the axes of the cylindrical projections being substantially parallel to one another and substantially perpendicular to the upper surface of the base member and the length of the base member being no greater than the outside extreme distance between the first and third conductors, whereby the three cylindrical projections of the connecting

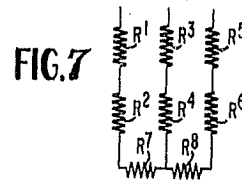
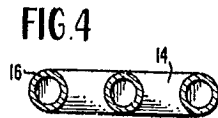
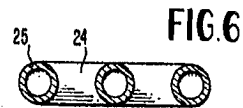
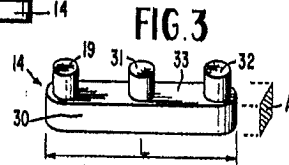
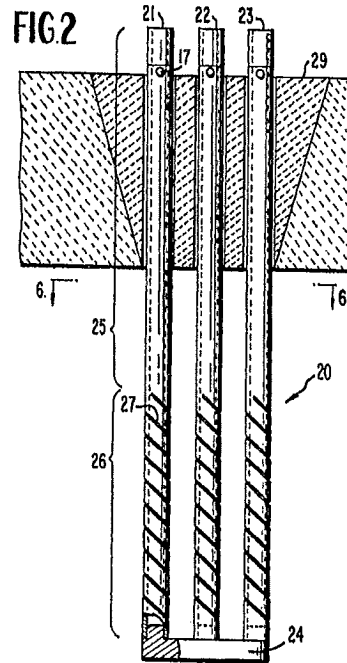
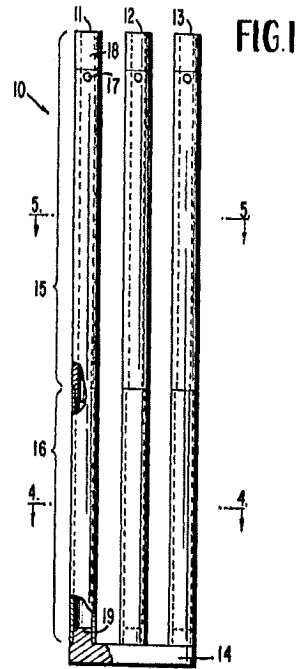
member fixedly hold the conductors substantially parallel to one another.

11. A heating element according to claim 1, wherein each conductor is of elongated cylindrical form and comprises a first segment, forming the low resistance segment, having means at one end to connect it to a source of power and a second segment, forming the high resistance segment, having spiral slits therein and wherein the connecting member has a base member whose area transverse to flow of current is greater than the area transverse to flow of current in the conductors and three cylindrical projections, the outside diameter of each being equal to the inside diameter of the conductors, the axes of the cylindrical projections being substantially parallel to one another and sub-

stantially perpendicular to the upper surface of the base member and the length of the base member being no greater than the outside extreme distance between the first and third conductors, whereby the three cylindrical projections of the connecting member fixedly hold the conductors substantially parallel to one another.

12. A heating element for an electric furnace, substantially as hereinbefore described with reference to Figs. 1, 3, 4, 5 and 7, or Figs. 2 and 6 of the accompanying drawing.

MARKS & CLERK,
Chartered Patent Agents,
Agents for the Applicants.



- (21) Application No. 7387/72 (22) Filed 17 Feb. 1972
 (23) Complete Specification filed 8 Jan. 1973
 (44) Complete Specification published 28 Jan. 1976
 (51) INT CL² H05B 3/143/40
 (52) Index at acceptance
 H5H 103 105 121 122 123 125 170 171 194 224 231 232
 235 241 251 259 260 AF BB1
 (72) Inventor RAYMOND ALBERT BEVAN



(54) HEATING ELEMENT

(71) We, POWER DEVELOPMENT LTD., a British Company, of Cadmore Lane, Cheshunt, Hertfordshire, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to a heating element and more specifically to a heating element which converts electrical power into heat by the Joule effect.

The present invention provides an elongate heating element comprising at least one elongate electrical conductor member extending throughout the length of and enclosed within a single elongate protective metal tube member open at both ends the wall of which is solid the conductor member or members being spaced from the inner surface of the metal tube member and the tube member being completely filled with electrically resistive silicon carbide or carbonaceous material, the arrangement being such as to permit substantial flow of electric current through said material to dissipate substantial quantities of electrical power therein as heat when an electric potential is applied between said members.

The single metal tube fulfills a protective function in that it protects the electrically resistive material against damage. It also provides the heating element with mechanical robustness.

It is readily possible for the heating element to be so arranged and operated that the electrical power converted into heat per unit length of the heating element is of useful proportions and for the heating element to thereby reach and maintain a temperature well in excess of its surrounds. The precise power dissipation per unit length depends upon the applied voltage and upon the specific resistance of the electrically resistive material which completely fills the protective metal tube or sheath. The power dissipation also depends upon the geometry and spacing of the metal tube and conductor across which the electric potential is applied, for

example, where the conductor is central of the metal tube or sheath, the power dissipation depends upon the radius of the heating element. Potential alternatively may be applied between a pair of conductors enclosed within the metal sheath to provide a heating effect, the power dissipation depending upon the spacing of the conductors in that pair and also upon the radius of the heating element.

Generally the specific resistance of the electrically resistive material which completely fills the metal sheath should be within the range of 1×10^3 — 1×10^7 ohm centimetres, and is preferably within the range 1×10^4 — 1×10^7 ohm. centimetres, at the rated operating voltage, which will be from 110 to 440 volts r.m.s. or 110 to 660 volts d.c. The material must be able to withstand the temperatures to which it is heated in use. The following materials are suitable, namely, unbonded silicon carbide or carbon resistor material (that is to say, such material in loose powder or particle form), or ceramic-, resin-, phosphate-, or like-bonded silicon carbide or carbon resistor material.

Heating elements in accordance with the invention may be used in numerous applications. One simple example is a towel rail, using a heating element of relatively small diameter and running, typically, at a temperature 30°C in excess of room temperature. A similar element may be used for under-floor heating, as a wall heater or as a small portable heater. An element of larger diameter may be employed in a storage heater. The heating element may also be used in outdoor applications, for example in heating roads or aircraft runways to keep these clear of ice or snow. In such applications, the heating element would run at 80 — 400°C .

The heating element is without any layer of material disposed around the metal sheath such as seriously to inhibit the dissipation of heat from the heating element. This condition can still be fulfilled even where, for certain domestic uses, an electrically insulating layer might be applied to electrically insulate the metal sheath.

An embodiment of the invention will now

be described by way of example only with reference to the accompanying drawing, which is a perspective view of a heating element showing an end portion only of the heating element.

Referring to the drawing, a heating element comprises a single elongate protective open-ended metal tube member or sheath 10 which is cylindrical in form with a solid wall, and an elongate metal conductor member 12 extending along the axis thereof and from end to end of the metal sheath. The metal sheath is completely filled with material, indicated at 14, which is electrically resistive and also resistant to heat. As mentioned previously, material 14 may be unbonded silicon carbide or carbon resistor material, or ceramic-, resin-, phosphate- or the like-bonded silicon carbide or carbon resistor material. For example, a ceramic bonded silicon carbide resistor material is made by mixing clay, graphite and silicon carbide and then pressing the mixture. A ceramic bonded carbon resistor material is made by blending high quality alumina and clays and then adding carbon in a subsequent operation, but the final mixture must be fired.

The metal sheath 10 and conductor 12 may be of any convenient metal, such as copper. However, where the electrically resistive material is ceramic bonded carbon resistor material, since it is necessary to fire this material once the metal sheath has been filled with it, the conductor and metal sheath cannot be of copper but must instead be of metals more able to withstand high temperatures, such as stainless steel for the metal sheath and rimming steel for the conductor.

In use of the heating element, an electric potential is applied between the conductor 12 and metal sheath 10, a live connection from an electricity supply being made to conductor 12 and the metal sheath 10 being connected to neutral or earth. The electrically resistive material 14 permits substantial flow of current between the conductor and sheath and substantial dissipation of electrical power occurs within this material along the full length of the heating element.

By appropriate choice of the parameters of the heating element just described, this element may be used in any one or more of numerous applications. Calculations show that if a 2 inch (5.08 cm) diameter element is required to run at a temperature of 30°C above room temperature, then it should dissipate approximately 0.046 watts of electrical power per square centimeter of external surface area, in which case the specific resistance of the material 14 should be approximately 5×10^5 ohm. centimetre for a 240 volts a.c. supply. Such a heating element would be suitable for use as a towel rail.

If a temperature rise of 100°C were required from a 2 inch diameter heating ele-

ment, calculations show that approximately 0.15 watts should be dissipated per square centimetre of external surface area and the specific resistance of the electrically resistive material should be approximately 1.5×10^5 ohm. centimetre for a 240 volts a.c. supply. Such an element would be suitable for outdoor uses, for example in a road or aircraft runway.

Although the conductor 12 is shown as a solid wire, it may be of any one of a number of alternative forms, such as a stranded wire or a cylindrical tube.

Instead of the single conductor 12, the metal sheath 10 may enclose a plurality of conductors spaced apart from each other and from the inner surfaces of the sheath. For example, two conductors may be provided, and in use of the heating element one conductor may be connected to the live wire of an a.c. supply and the other to neutral, with the metal sheath connected to earth. As another example, three conductors may be provided, and in use of the heating element each conductor may be connected to one of the three phases of an a.c. supply with the metal sheath connected to neutral or earth. As a further example, four conductors may be provided, and in use of the heating element three of the conductors may be connected to respective phases of a three phase supply and the fourth connected to neutral, whilst the metal sheath is earthed.

Where the heating element is intended for certain domestic uses such as a towel rail, a layer of electrically insulating material may be disposed around the metal sheath but will be selected so as not seriously to inhibit the dissipation of heat from the heating element. Alternatively, a plurality of stand-off ring insulators may be disposed around the metal sheath at intervals therealong.

The heating element may be manufactured as follows where the metal sheath and conductor metals are ductile. The number of metal conductors are positioned within a metal tube, the tube and conductors all being of diameters much larger than the corresponding diameters required in the final heating element. The electrically resistive material is then rammed into tube under pressure and finally the whole assembly is drawn or rolled down to the required diameter. This process ensures that the electrically resistive material is well packed in the resulting heating element, to achieve maximum heat generation per unit length.

An alternative method of manufacture is to extrude the electrically resistive material onto the central conductor or conductors and then add the metal sheath as a subsequent step.

The heating element, in the smaller diameters, may be bent quite readily without damage thereto, so that it may be curved as

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

desired for any particular installation or heating appliance. For elements of larger diameters or for tight bends, preferably and conveniently the bending may be performed as part of the manufacturing process. It may be noted that should any local void result in the electrically resistive material from bending, this cannot in any way lead to electrical breakdown of the element.

The heating element is very robust mechanically, which is an advantage over conventional heating elements using wire conductors; such wire conductors are necessarily thin to provide sufficient resistance and as a result tend to be fragile. Also, there is an added advantage where the electrically resistive material comprises silicon carbide, which is that this material is particularly well able to withstand any voltage surges.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. An elongate heating element comprising at least one elongate electrical conductor member extending throughout the length of and enclosed within a single elongate protective metal tube member open at both ends the wall of which is solid, the conductor member or members being spaced from the inner surface of the metal tube member, and the tube member being completely filled with electrically resistive silicon carbide or carbonaceous resistor material, the arrangement being such as to permit substantial flow of electric current through said material to dissipate substantial quantities of electric power therein as heat when an electric potential is applied between said members.

2. A heating element as claimed in claim 1, wherein the specific resistance of said material is within the range of 1×10^3 to 1×10^7 ohm centimetres at the rated operating voltage.

3. A heating element as claimed in claim 2, wherein the specific resistance of said material is within the range 1×10^4 to 1×10^7 ohm centimetres at the rated operating voltage.

4. A heating element as claimed in any one of the preceding claims, wherein said metal tube member encloses three or more conductor members spaced apart from each other and from the inner surface of the tube member.

5. A heating element as claimed in any one of the preceding claims, further comprising a plurality of ring insulators disposed around the metal tube member at intervals therealong.

6. A heating element as claimed in any one of claims 1 to 4, further comprising a layer of electrically insulating material disposed around the metal tube member.

7. An elongate heating element substantially as herein described with reference to and as shown in the accompanying drawing.

8. A towel rail comprising an elongate heating element as claimed in any one of the preceding claims.

A. A. THORNTON & CO.,
Chartered Patent Agents,
Northumberland House,
303/306 High Holborn,
London, W.C.1.

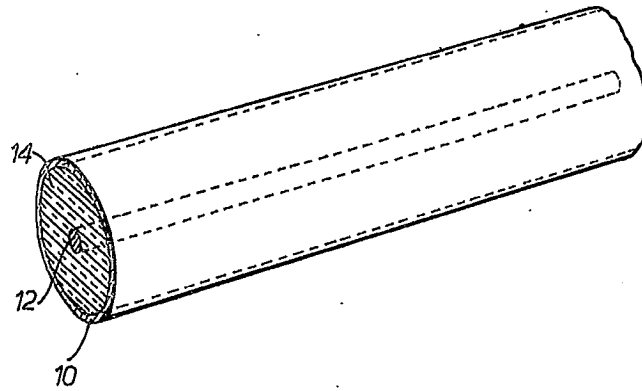
Printed for Her Majesty's Stationery Office, by the Courier Press, Leamington Spa, 1976.
Published by The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.

1423136

COMPLETE SPECIFICATION

1 SHEET

*This drawing is a reproduction of
the Original on a reduced scale*



- (21) Application No. 9033/74 (22) Filed 28 Feb. 1974 (19)
 (31) Convention Application No. 2 310 148(32) Filed 1 March 1973 in
 (33) Germany (DT)
 (44) Complete Specification published 22 Dec. 1976
 (51) INT. CL.² H05B 3/14 H01C 17/00 7/00
 (52) Index at acceptance

H5H 105 122 123 126 130 133 141 142 224 231 232 233;
 251 260 AF

H1S 3X 5 6A4 6B3 6B5 6BX 6C7 6CX

(72) Inventor NIELS LERVAD ANDERSEN



(54) AN ELECTRICAL RESISTOR BODY AND A METHOD OF PRODUCING IT

(71) We, DANFOSS A/S, a Danish Company, of DK-6430 Nordborg, Denmark, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

The invention relates to an electrical member resistor body and to a method of producing such a body.

The present invention provides a process of producing an electrical resistor body having two electrical contact-receiving portions composed of silicon carbide and free silicon, and an intermediate portion disposed between the contact-receiving portions and composed substantially only of silicon carbide, the process comprising subjecting a portion of a member composed throughout of silicon carbide and free silicon to an etching treatment to remove the free silicon therefrom.

Using the method according to the invention the resistor body can be made in one part. The etching results in a well-defined intermediate portion and therefore a well-defined incandescent or heating portion. The contact-receiving portions which are not to be etched can be masked by means of a protective coating, for example paraffin wax.

Etching is preferably effected by a mixture of nitric acid and hydrofluoric acid. The nitric acid so transforms the free silicon that it can then be dissolved by the hydrofluoric acid.

Furthermore, it is of advantage if the said portion of the member (which forms the intermediate portion of the body) is of smaller thickness than two portions which form the contact-receiving portions of the body. Etching can therefore be carried out on two opposite relatively-large surfaces. Since the etching rate is approximately 1 mm in eight hours, then in the case of a 2 mm-thick intermediate portion the free silicon is removed after eight hours.

It is of advantage if the process further

comprises preparing the member by introducing liquid silicon into a heated porous blank containing silicon carbide and carbon; the silicon migrating upwardly into the blank by capillary action. With this procedure, a higher concentration of free silicon, either as a result of the use of liquid Si that becomes finely atomized, or as a consequence of the rate of upward migration of liquid Si through the pores, is imparted to those portions of the blank through which the silicon enters.

Preferably, the liquid silicon enters the porous blank through portions which constitute the contact-receiving portions of the resistor body. Consequently, a greater quantity of free silicon is obtained in advance in the contact-receiving portions than in the intermediate portion, so that a correspondingly smaller quantity of Si has to be removed from the intermediate portion.

In this connection, if the porous blank is shaped in the form of a U, the limbs of the U are arranged to point downwards when the liquid solution is introduced. If, on the other hand, the porous blank is tubular and has longitudinal slots extending from one end which communicate with other slots formed in the blank, the said one end of the porous blank is arranged to point downwards when the liquid silicon is introduced.

Advantageously the porous blank is treated with silicon oxide (SiO₂), at least in those portions which form the contact-receiving portions, prior to, or during, the preparation of the member from the porous blank. This leads to greater porosity at the surface of the contact-receiving portions so that a larger quantity of free silicon, for example 40 to 50% by volume, can collect there; this is desirable as regards the provision of the contacts.

The present invention further provides an electrical resistor body made from a member composed throughout of silicon carbide and free silicon, the body having two electrical contact-receiving portions composed of sili-

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

con carbide and free silicon and an intermediate portion disposed between the contact-receiving portions and composed substantially only of silicon carbide, wherein the intermediate portion has been formed by subjecting a portion of the member to an etching process to remove the free silicon therefrom.

The presence of Si greatly facilitates attachment of the contacts. In particular a larger number of contact materials can be attached at a lower temperature than in the past. Furthermore, the portions including free Si greatly reduce the specific resistance, particularly as pure silicon has a high NTC coefficient above 200°C. Consequently, the contact-receiving portions are less severely heated than the intermediate portion when current passes through the body. As a result of the lower thermal loading, the service life of each electrical contact may be longer.

Particular advantage is achieved if there is applied to the contact-receiving portions a metal which, with the free Si, forms a eutectic alloy which is essentially linearly resistive. Such metals are known in semiconductor practice. Aluminium for example forms a eutectoid with silicon at approximately 570°C, silver at approximately 830°C, and gold containing antimony at 370°C. The electrical contacts can therefore be applied at a relatively low temperature. Conversely, the low specific resistance resulting from the presence of free Si ensures that the contacts are not heated (thermally loaded) above the melting temperature of the eutectoid.

It is also advantageous if a part of each contact-receiving portion adjacent the intermediate portion is not covered by electrical contact metal. In this way the contact is kept at a still greater distance from the intermediate portion which provides an incandescent zone, and is thus subjected to a correspondingly low heating effect (thermal load).

It has been found desirable for the contact-receiving portions to contain 2 to 20% by volume of free Si. These are average values measured over the entire cross-section; a higher proportion of Si is permissible in the edge zones.

Particular advantage accrues if the contact-receiving portions consist of reaction-sintered SiC, since free Si can be introduced into such bodies in the required amount within the framework of a normal production method.

It is particularly preferred for the intermediate portion to have a smaller cross-section than the contact-receiving portions. With appropriate cross-sectional dimensions the resistance in the intermediate portion can be adjusted to any required value with-

in a wide range. The cross-sectional reduction can be present in the said member, or achieved by grinding after sintering.

The invention will now be described in greater detail by reference to the embodiments illustrated in the drawing, in which:

Figure 1 is a diagrammatic illustration of the steps in the method for producing a resistor body in accordance with the invention;

Figure 2 shows another form of resistor body;

Figure 3 shows a third form of resistor body; and

Figure 4 is a side view of the resistor body shown in Figure 2, during the reaction sintering process.

In the method of production illustrated in Figure 1, the starting material is a blank 1 made of reaction-sintered SiC. The Si contained therein is indicated by dots (Figure 1a). The median or inter-contact portion 2 of this blank is ground down to a smaller thickness than the two contact or terminal portions 3 and 4 (Figure 1b). With the two terminal portions 3 and 4 masked, the median portion 2 is then etched with a mixture of nitric acid and hydrofluoric acid until practically no free Si is present in said median portion. There is thus obtained a body 5 which consists of a median portion 2, containing substantially only SiC, and two terminal portions 3 and 4, containing free Si in addition to SiC (Figure 1c). Finally electrical contact metal for forming the electrical contacts or terminals 6 and 7 is applied to the two terminal portions 3 and 4 in such a way that part of each terminal portion remains uncovered by contact metal between each contact and the median portion (Figure 1d).

Suitable contact metals include aluminium, silver and gold with antimony. At relatively low temperatures such metals form with silicon a eutectoid that is resistively conducting. In this way there is obtained a mechanically and electrically stable resistive contact between the contact metal and the Si and SiC, by way of the eutectoid. The metals can be applied by flame-spraying, cathodic evaporation, vapour-deposition or any other method. During or after application of the contact metal, the latter can be stoved at a temperature above the melting temperature of the eutectoid. When the median portion 2 of the body 5 glows, the terminal portions 3 and 4 are only slightly heated because of the presence of free Si. Consequently there is no danger of the melting temperature of the eutectoid being reached at the contacts 6 and 7 during operation.

In the embodiment shown in Figure 2, use is made of a body 8 bent to the form of an inverted U; in this figure the median

portion, the terminal portions and the contacts are designated by the same reference numerals as in Figure 1.

The same applies as regards the tubular resistor body illustrated in Figure 3, in which the terminal portions 3 and 4 are separated by longitudinal slots 10 and 11. Connecting with the longitudinal slots are helical slots 12 and 13, so that the median portion 2 consists of two spirals 14 which are inter-twined which are interconnected only at the upper end. Both of the resistor bodies 8 and 9 can be so produced by reaction sintering that the terminal portions 3 and 4 are disposed in the lower part. This results in there being a larger proportion of free Si in the terminal portions as will now be described in connection with Figure 4, in which a blank 15 having the shape of the body 8 is shown diagrammatically in side view.

The blank 15 rests on a surface 16 in a crucible 18 closed by a lid 17. This crucible is raised to a temperature above the melting temperature of the Si contained in a channel 19. When the internal pressure 'p' corresponds to the atmospheric pressure, the temperature 't' is approximately 1600 to 1700°C. When the chamber is evacuated, the temperature may be reduced to 1500°C for example. The blank 15 consists of a mixture of α -SiC granules and colloidal graphite. As a result of capillary action, liquid Si moves along the path 20 from the lower end upwards into the blank 15. Penetration proceeds gradually in the upward direction and towards the middle, so that a gradually upwardly advancing reaction front 21 is created. When the reaction is complete, a somewhat greater proportion of free Si is present in the lower part of the blank 15, due on the one hand to the liquid Si atomizing from the channel 19 and on the other to the rate of upward migration of the Si. The higher proportion of Si in the terminal portions 3 and 4 facilitates the attachment of the contacts 6 and 7. The lower proportion of Si in the upper median part facilitates etching.

Furthermore, a certain quantity of SiO_2 can be added to the liquid Si. This results in the formation of a certain quantity of SiO vapour within the crucible. This vapour reacts with the C on the surface of the blank 15, half of the C being discharged as CO gas and the other half being converted into SiC. The removal of part of the C leads to larger pores at the surface, so that the liquid Si rises mainly at the edge of the blank 15, and upon completion of the reaction, the outer zone of the blank 15 has a higher content of free Si than the middle zone, for example 30% by volume at the edge and 8% in the middle.

In this way there is obtained a SiC resis-

tor body having mechanically and electrically stable resistive contacts. It has low-resistance paths leading to the incandescent zone and therefore cool contact points. The position of the incandescent zone is well defined. The length of this zone and therefore of the incandescent resistor can be adjusted by means of the etching process. The operating temperature at the contacts is below the incandescent temperature, but may be nearly as high as the eutectic temperature of the metal-silicon alloy.

In accordance with another procedure, the blank that is to be sintered, may be of the shape shown in Figure 1b so that the grinding operation can be omitted or shortened.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. An electrical resistor body made from a member composed throughout of silicon carbide and free silicon, the body having two electrical contact-receiving portions composed of silicon carbide and free silicon and an intermediate portion disposed between the contact-receiving portions and composed substantially only of silicon carbide, wherein the intermediate portion has been formed by subjecting a portion of the member to an etching process to remove the free silicon therefrom.

2. An electrical resistor body as claimed in claim 1, having applied to the contact-receiving portions as electrical contact metal which with the free Si forms a eutectic alloy which is essentially linearly resistive.

3. An electrical resistor body as claimed in claim 2, wherein the said contact metal is applied to part only of each contact-receiving portion such that the metal carrying part of each terminal portion is spaced from the intermediate portion by a part of the said contact-receiving portion that carries no contact metal.

4. An electrical resistor body as claimed in claim 2 or claim 3, wherein the average percentage content of free Si in each contact-receiving portion is in the range 2 to 20 per cent by volume.

5. An electrical resistor body as claimed in any preceding claim, wherein each contact-receiving portion comprises reaction sintered silicon-silicon carbide.

6. An electrical resistor body as claimed in any preceding claim, wherein the transverse cross section of each contact-receiving portion is greater than that of the intermediate portion.

7. An electrical resistor body as claimed in claim 6, wherein the thickness of each contact-receiving portion is less than that of the intermediate portion.

8. An electrical resistor body as claimed in any preceding claim wherein the resistor body is shaped in the form of the letter

'U', and the free end portions of the respective limbs of the U-shaped body constitute the contact-receiving portions.

9. An electrical resistor body as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein the resistor body is constituted by a tubular member in which longitudinal slots extending from one end thereof communicate with helical slots which extend axially between the longitudinal slots and the other end of the tubular member.

10. An electrical resistor body substantially as hereinbefore described with reference to, and as illustrated by, Fig. 1 of the accompanying drawings.

11. An electrical resistor body substantially as hereinbefore described with reference to, and as illustrated by, Fig. 2 of the accompanying drawings.

12. An electrical resistor body substantially as hereinbefore described with reference to, and as illustrated by, Fig. 3 of the accompanying drawings.

13. A process of producing an electrical resistor body having two electrical contact-receiving portions composed of silicon carbide and free silicon, and an intermediate portion disposed between the contact-receiving portions and composed substantially only of silicon carbide, the process comprising subjecting a portion of a member composed throughout of silicon carbide and free silicon to an etching treatment to remove the free silicon therefrom.

14. A process as claimed in claim 13, in which the etching treatment is effected by a mixture of nitric acid and hydrofluoric acid.

15. A process as claimed in claim 13 or claim 14, and which comprises preparing the member by introducing liquid silicon into a heated porous blank containing silicon

carbide and carbon; the silicon migrating upwardly into the blank by capillary action.

16. A process as claimed in claim 15, in which the liquid silicon enters the porous blank through portions which constitute the contact-receiving portions of the resistor body.

17. A process as claimed in claim 15 or claim 16, in which the porous blank is shaped in the form of the letter 'U', the limbs of the U being arranged to point downwards when the liquid silicon is introduced.

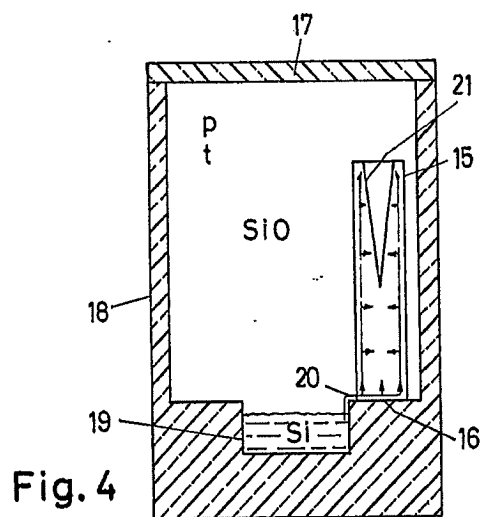
18. A process as claimed in claim 15 or claim 16, in which the porous blank is tubular and has longitudinal slots extending from one end thereof and communicating with other slots formed in the blank, the said one end of the porous blank being arranged to point downwards when the liquid silicon is introduced.

19. A process as claimed in any one of claims 13 to 16, in which the said portion of the member is smaller in thickness than two portions which form the contact-receiving portions of the body.

20. A process as claimed in any one of claims 13 to 19, in which the porous blank is treated, at least in those portions which form the contact-receiving portions, with silicon oxide (SiO₂) prior to, or during, the preparation of the member from the porous blank.

21. A process for forming an electrical resistor body substantially as hereinbefore described with reference to, and as illustrated by, the accompanying drawings.

ABEL & IMRAY,
Chartered Patent Agents,
Northumberland House,
303—306 High Holborn,
London, WC1V 7LH.



1 497 871

- (21) Application No. 1619/75 (22) Filed 14 Jan. 1975
 (31) Convention Application No. 435 352
 (32) Filed 21 Jan. 1974 in
 (33) United States of America (US)
 (44) Complete Specification published 12 Jan. 1978
 (51) INT CL² C01B 31/36
 (52) Index at acceptance
 CIA E10A E10C E2K1
 H5H 100 107 122 123 125 126 133 141 143 144 224 230
 231 233 234 251 252 260 CB



(54) ELECTRICAL IGNITER ELEMENTS

(71) We, THE CARBORUNDUM COMPANY, a corporation organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America, of 1625 Buffalo Avenue, Niagara Falls, New York, United States of America, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to igniter elements, and more particularly to igniter elements suitable for use at high temperature duty which requires rapid heating, and/or low power consumption, such as is required for igniters for gaseous fuels.

An igniter element which has suitable electrical resistivity and high stability at high temperatures and in corrosive environments has many potential electrical and thermal applications. An application of particular interest for such a material is as an igniter for combustible gases. An important behavioural property for such an application is the relationship between electrical resistivity and temperature, referred to as the temperature-resistance characteristic. Particularly desirable for preventing electrical short circuits (caused by failure of the element) is a temperature-resistance characteristic which is flat or rising at higher temperatures.

The need for a low power consumption electrical ignition means to replace pilot lights in gas ranges and ovens has become imperative in view of safety factors and limited fuel availability. It has been found that constantly burning pilot lights can account for a considerable amount of energy consumed by a gas stove. Pilot lights also produce considerable amounts of nitrogen oxides, a chief component of smog. In the closed environment of the home, emissions from these ever-burning flames can possibly exceed the established safe nitrogen oxide limits.

In the field of fuel burning or combustion systems, it has been previously known to employ refired silicon carbide igniters because of

their ability to withstand exceedingly high operating temperatures without disintegration or material deterioration. Furthermore, they are non-corrosive and substantially inert to the destructive effects of fuel combustion products. However, such silicon carbide igniters have been prepared from self-bonded silicon carbide, such as the spiral igniter thermistor assembly set forth by U.K. Patent 1,144,540 and the igniter set forth by U.K. Patent 1,104,054. Such igniters have been less than fully satisfactory for all conditions of operation, however, due to fragility, high cost, voltage requirements, and power consumption.

The purpose of the present invention is to overcome the disadvantages of the prior art by providing an igniter element which is more dependable, readily reproducible, physically strong, capable of achieving high temperatures rapidly and repeatedly, and which may operate at lower power consumption and lower voltages than prior art devices.

It is thus an object of this invention to provide igniter elements, capable of achieving gas ignition temperatures, which operate at relatively low power consumption, and are suitable for a variety of voltages, such as from 6 to 220 volts.

According to the present invention there is provided a method of producing an igniter element comprising the steps of:

a) forming a shaped body consisting essentially of flexible discontinuous laminar graphite;

b) covering the body with at least 4 times the weight of said laminar graphite of a siliconising mix comprising 65 to 91% by weight of silicon in the form of elemental silicon or a compound capable of yielding elemental silicon on heating, 4 to 25% of graphitic carbon and 1 to 15% of a carbonaceous binder;

c) heating the body and mix at a temperature of at least 1450°C and, if the mix contains a silicon yielding compound, at least to the temperature at which said compound yields silicon, said heating being conducted for a sufficient time to convert substantially all

of the graphite of said body to silicon carbide; and

5 d) further heating the obtained silicon carbide body to a temperature of higher than that used in step (c) and in the range of 1800 to 2500°C.

Preferably step (c) is conducted at a temperature of 1450 to 2200°C.

10 The invention will now be described by way of example only, with reference to the drawings.

Fig. 1 represents a frontal view of one igniter element produced in accordance with the present invention;

15 Fig. 2 represents a frontal section of an igniter element produced in accordance with the present invention;

Fig. 2a represents a side elevation of the element of Fig. 2, and

20 Fig. 3 represents a graphical representation of the temperature-resistance characteristics of various igniter elements.

Silicon carbide has long been known as a high temperature refractory material, and has also been used for high temperature electrical heating elements. In accordance with the present invention, an igniter element is produced by the siliconization of a discontinuous laminar graphite structure. Said siliconization is not meant to encompass merely the formation of a silicon carbide surface layer upon the substrate, but the total conversion of the entire graphite substrate to silicon carbide of controlled properties. The igniter element thus provided has the advantages of a very rapid response, great versatility, and simplicity of preparation.

25 The siliconization of carbon substrates has been known in the prior art, e.g. from U.K. Patent 583,039. In that instance, however, silicon carbide is formed *in situ* by subjecting a carbon body having a continuous skeletal structure to the action of elemental silicon at a temperature well above the melting point of silicon. The silicon carbide formed thus retains a skeletal and reticular structure.

30 Graphites are known to be made up of layer planes of hexagonal arrays or networks of carbon atoms. These layer planes of hexagonally arranged carbon atoms are substantially flat and are oriented or ordered so as to be substantially parallel and equidistant of one another. Graphites thus may be characterized as laminated structures of carbon, that is structures consisting of superposed layers of laminae of carbon atoms joined together. The present invention utilizes, as a starting material, a sheet material consisting essentially of graphite, which is preferably free of any binding or bonding material. Such a flexible, binderless graphite sheet material may be produced by compressing or compacting, under a predetermined load and in the absence of a binder, expanded graphite particles so as to form a substantially flat, flexible, integrated

graphite sheet. It is noted that the expanded graphite particles utilized maintain the compression set once compressed. The density and thickness of the sheet material may be varied by controlling the degree of compression. Suitably, the density of the sheet material may be within the range of from about 40 to about 100 lbs./cu. ft., and preferably from 10 to 80 lbs./cu. ft. Such sheet material may be provided with a uniform thickness in the range of from 0.0001 inch (0.1 mil) to about 0.500 inch (500 mil.). Ribbons of this sheet material may readily be cut to give a body of the desired size and configuration for use in the method of the invention. (The term "ribbon", as used herein, shall be understood to refer to a flat, narrow strip of sheet material, having a thickness of 0.500 inch or less, and preferably less than 0.050 inch.) Igniter elements may be prepared by the siliconization of such shaped ribbons in accordance with the following disclosure. It has been found, however, that a thickness of less than 0.100 inch, and preferably less than 0.050 inch, is most suitable for siliconization. It is to be noted that an interrelationship between thickness, density and siliconization capability is believed to exist, in that case of siliconization decreases with increasing thickness and density. Thus, if thickness of the ribbon is increased, the density may be decreased to compensate. It is further noted that an expansion in thickness, amounting to 60 to 70 percent occurs upon siliconization of such sheet materials.

35 The flexible graphite sheet material produced in the above manner may be modified in many ways. For example, in the formation thereof, impregnants or additives, such as dopants, may be incorporated or mixed with the expanded graphite and the composition compressed to form the desired sheet material. Likewise, one or both sides or surfaces of the soft flexible graphite sheet material may be embossed, quilted or otherwise provided with a pattern. The flexible graphite material thus produced may be formed by wrapping, rolling, or otherwise working, to provide solid and hollow articles or products of any configuration desired. Thin sheets, such as from 0.005 to 0.015 inch may be laminated together to form a thicker sheet material. However, it has been found that delamination frequently occurs when laminated sheets of greater than 0.050 inch are subjected to siliconization.

40 It has been found that graphites having a high degree of orientation may be treated so that the spacing between the superposed carbon layers or laminae can be appreciably opened so as to provide a marked expansion in the direction perpendicular to the layers, in accordance with the teachings of U.S. Patent 3,404,061 issued October 1, 1968. Thus, an expanded or intumesced graphite structure may be formed, in which the laminar character is substantially retained. By expand-

ing particulate graphite so as to have a final thickness which is at least 80 or more times the original thickness, a graphite material is formed which may be formed, without the use of a binder or bonding agent, into cohesive or integrated sheets, e.g., webs, papers, strips, tapes or the like. Additionally, the flexible graphite sheet material thus formed can be cut or slit into narrow strips which can be used to form woven or braided graphite fabric or cloth, or suitably rolled or wound or otherwise worked to form solid or hollow structures.

Upon drying and finishing of such a flexible graphite sheet, said material may be cut to a body of the desired configuration of the final igniter element to be produced. It is possible, as previously indicated, to produce configurations of almost any desired shape or dimension.

The graphite starting material is then covered with a siliconizing mix. This operation may be performed in a graphite crucible or other suitable container. The amount of siliconizing mix used is preferably 20 times the green weight of the body being fashioned, with a minimum of 4 times the green weight of the body. The siliconizing mix comprises a silicon source (either elemental silicon or a compound capable of yielding elemental silicon), in a concentration such that the mix comprises from 65 to 91 percent by weight of silicon (in elemental or combined form), from 4 to 25 percent graphitic carbon, and from 1 to 15 percent of a carbonaceous resinous binder material. It is essential that the siliconizing mix contains sufficient silicon to convert all of the carbon present to silicon carbide. Suitable sources of silicon include silicon metal, silica, and silicon nitride. It is necessary to have free graphitic carbon present in the siliconizing mix in order to form a loose silicon carbide skeleton coating upon the silicon carbide body formed, to thereby inhibit binding of the body to the siliconizing mix, thus yielding a homogeneous body, having a minimum of excess silicon incorporated therein. The proportions of silicon and carbon are so selected as to provide a stoichiometric relationship when taking into account the amount of carbon present in the graphite material being siliconized. Dopants may be included in the siliconizing mix in small proportion, or provided otherwise as hereinafter described.

The laminar graphite body and siliconizing mix are then heated to a siliconizing temperature. If conducted in a vacuum, it has been found that a temperature of from 1450°C to 1850°C, for up to 60 minutes, is sufficient. When using a tube furnace at atmospheric pressure in an inert or doping atmosphere, a temperature of from 1800° to 2200°C is appropriate. The minimum temperature necessary in either instance is, if a silicon yielding compound is used as the source

of silicon, a temperature in excess of that at which free silicon is produced in the mix.

The graphite body and siliconizing mix are heated for sufficient time to convert essentially all carbon present to silicon carbide. Thereupon, the body and mix may be allowed to cool to room temperature and the body cleaned, i.e. by removal of excess siliconizing mix.

Modifications of the properties of the thus obtained body may be achieved by the re-firing or reheating step. For example, refired units are capable of being heated to much higher temperatures. Refiring may be accomplished by heating the silicon carbide body to a temperature in excess of the siliconizing temperature previously used. For example, re-firing may be accomplished by heating to from 1800° to 2200°C in vacuum, or from 2000° to 2500°C in an inert or doping atmosphere. It is to be recognized, of course, that the re-firing may merely constitute an additional heating beyond the original siliconization heating, without an intermediary cooling. Thus, the heating may comprise a step-wise or staged elevation to a siliconizing temperature followed by an increase in temperature to a re-firing temperature. Refiring results in the removal of excess silicon from the silicon carbide body, and is also believed to cause grain growth and phase changes in the silicon carbide.

As previously indicated, it is possible to accomplish doping of the silicon carbide body by incorporating dopant during siliconization, either in the siliconizing mix or in the atmosphere employed. Alternatively, dopants may be provided during re-firing, such as by re-firing in a nitrogen atmosphere. After re-firing, the igniter element thus formed is allowed to cool to room temperature, and is cleaned to remove any excess silicon or other material thereupon. The element thus formed may then be provided with electrical contacts in any suitable manner, such as by coating of any suitable electrical conducting material, e.g. aluminium. Such a coating is deposited on the exterior surfaces of the connecting portions of the silicon carbide element adjacent the end portions thereof, in order to provide electrical terminals. The metal chosen should have such characteristics, in addition to electrical conductivity, so as to be compatible with the silicon carbide material. The coating may be sprayed on to the igniter element, or it may be applied in any other conventional manner. Suitable materials include the deposition of carbonyl nickel, tungsten, aluminum, gold, silver, etc. Suitable techniques include sputtering, molten bath coating, deposition from the slurry, painting, and vapor deposition. A preferred contact material is tungsten which may be advantageously deposited by sputtering.

Doping of the silicon carbide coating is re-

quired to achieve specific resistivities as desired. The dopant utilized may be either of the n-type or p-type. The effects of refiring and doping are illustrated in Fig. 3, which graphically demonstrates the relationship between exemplary resistance and temperature for different silicon carbide elements. Thus, it may be seen that a positive temperature-resistance relationship may be achieved by the use of the proper dopant and/or processing conditions. It is to be noted that essentially pure silicon carbide elements have resistances of about 10^6 ohm-cm or higher. Thus the presence of a dopant such as phosphorus, nitrogen, boron, or aluminum, is desirable to lower the resistance of the body to a useful level. Other suitable dopants may, of course, be used.

For the dopant, suitable compounds may be employed during refiring or suitable dopants may be provided either in the siliconizing cover mix or the siliconization atmosphere. For example, nitrogen may be provided as a gas or as the decomposition product of acetonitrile. Solid sources include elemental or compound forms of aluminum, boron, and phosphorus. Such substances may be incorporated in the silicon carbide in a concentration of from 10 percent to 10^{-3} percent by weight.

Mixtures of dopants may be used to achieve specific goals. For example, a mixed dopant comprising boron and nitrogen may be utilized to achieve a temperature-resistivity which is negative at temperatures below about 1000°C and positive above that point. Localized doping may also be utilized to achieve preferential areas of low resistivity.

A typical igniter element may be made as demonstrated in the drawings, Figs. 1 and 2, which are illustrative of configurations which are considered suitable for elements, such as prepared in accordance with the present invention. In Fig. 1, the body, 1, has a relatively narrow high temperature zone 2, and broader base or contact area 3 formed by the legs thereof. The thickness of such a body may suitably be on the order of about 0.010 inch. This particular configuration demonstrates a suitable combination of surface areas such as to keep the legs of the body relatively cool while maintaining sufficient resistance to limit amperage to the hot zone 2. Figs. 2 and 2a represent an alternative form of igniter element wherein the silicon carbide foil element 1, is in a configuration which may be referred to as a hairpin configuration, with the legs 3 supported by electrical contact media 4, prepared from an electrically conductive base material such as graphite or silicon carbide. An appropriate potting cement may be used to attach the silicon carbide foil to the base. The hot zone of the element of Figs. 2 and 2a is in the restricted or constricted zone designated as 2. It is desirable to limit the hot

zone or tip area in order to require a minimum amount of power. This may be accomplished by reducing the surface area of silicon carbide in the hot zone or tipped area relative to the cool zone or leg. With proper design, an igniter element will have the desired low power consumption, the desired temperature at the hot zone, and relatively cool contact points. The constricted or narrowed portion of the elements demonstrated functions as the tip or hot zone, since such zones must carry the same electrical load as the leg or cool portion of the element.

Fig. 3 graphically represents the temperature resistance relationship of two silicon carbide elements. Curve 1 represents a doped element subjected only to siliconization, while curve 2 represents an element subjected to both siliconization and refiring, in a nitrogen atmosphere, at 2400°C . The differing electrical characteristics obtainable are believed to be clearly demonstrated by this figure.

The invention may be further illustrated by the following examples.

Example 1.

A sheet of essentially pure flexible binderless graphite such as described hereinabove, commercially available from the Union Carbide Company under the trade name GRAFOIL (Registered Trade Mark), was cut to the desired configuration prior to siliconization. The piece was shaped as illustrated in Fig. 2, having a restricted or narrow central portion. The dimensions of the piece were $\frac{1}{4}$ inch width in the leg portion, $\frac{1}{8}$ inch width in the restricted or hot zone portion, and length of 2 inches. The thickness of the ribbon was 0.015 inches. A siliconizing cover mix was prepared having the following composition:

Silicon	77 wt. %
Graphite	12 wt. %
Corn Syrup	11 wt. %
Aluminum	<1 wt. %

The corn syrup, used as a binder, is commercially available as KARO (Registered Trade Mark) syrup. The workpiece was covered with the siliconizing mix. The workpiece was subjected to a temperature of 2000°C for about 14 or 15 minutes in an argon atmosphere in a tube furnace, cooled, and refired at 2300°C in argon for 15 minutes. Electrical contacts were provided by alligator clips. The electrical characteristics of the overall unit were found to be suitable for use as an igniter device. An initial voltage of 38.3 went to 29.9 at a temperature of 1070°C , and an amperage of 4.8 amps. Time to ignition was 29 seconds.

Example 2.

A number of igniter elements were prepared in the configuration set forth by Fig. 1 utiliz-

ing a ribbon of discontinuous laminar binderless graphite having a thickness of 0.015 inches. Electrical contacts were applied in each case by either flame spraying aluminum and nickel or by an exothermic flame spray of a mixture comprising 80 percent nickel, 14 percent chromium, and 6 percent aluminum. Varying operating differences and the effect of varying the dopant are set forth in Table 1.

Example 3.

A resistance element in the configuration shown by Fig. 1 was prepared in accordance

with the method of Example 1. Following the refining in argon of 2300°C, the element was again refined, this time at 2400°C in a nitrogen atmosphere for an additional 15 minutes. Alligator clips were applied to the base portions of the element to provide electrical potential. The element evidenced the following properties: at 1000°C, and 23.8 volts, current was 1.42 amps; at 1200°C, and 32.3 volts, a current of 1.53 amps was measured. Thus, the power consumption of the element was found to be 33.8 watts at 1000°C, and 49.4 watts at 1200°C.

TABLE I

Element	Siliconizing Conditions	Refiring Conditions	Room Temperature Resistance (Ohms)
A	Tube furnace, argon atmosphere	Tube furnace, nitrogen atmosphere	4
B	Tube furnace, nitrogen atmosphere	Tube furnace, nitrogen atmosphere	0.4
C	Vacuum, no dopant	Vacuum	230
D	Tube furnace, argon atmosphere	Tube furnace, argon atmosphere	130

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A method of producing an igniter element comprising the steps of:

a) forming a shaped body consisting essentially of flexible discontinuous laminar graphite;

b) covering the body with at least 4 times the weight of said laminar graphite of a siliconizing mix comprising 65 to 91% by weight of silicon in the form of elemental silicon or a compound capable of yielding elemental silicon on heating, 4 to 25% of graphitic carbon and 1 to 15% of a carbonaceous binder;

c) heating the body and mix at a temperature of at least 1450°C and, if the mix contains a silicon yielding compound, at least to the temperature at which said compound yields silicon, said heating being conducted for a sufficient time to convert substantially all of the graphite of said body to silicon carbide; and

d) further heating the obtained silicon carbide body to a temperature higher than that used in step (c) and in the range of 1800 to 2500°C.

2. Method as claimed in claim 1 wherein the heating temperature used in step (c) is in the range of 1450 to 2200°C.

3. Method as claimed in claim 1 or 2 where-

in the amount of siliconizing mix used is 20 times the weight of said laminar graphite.

4. Method as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the heating of step (c) takes place in an inert atmosphere.

5. Method as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the heating of step (c) takes place in a vacuum.

6. A method as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein the body is doped during step (c).

7. A method as claimed in any one of claims 1 to 5 wherein the body is doped during step (d).

8. A method as claimed in claim 7 wherein doping is achieved by effecting said further heating in an atmosphere containing nitrogen.

9. A method as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein step (d) is carried out in an inert atmosphere.

10. A method as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein step (d) is carried out in a vacuum.

11. A method of preparing an igniter element substantially as hereinbefore described in any one of the Examples.

12. An igniter element when prepared by the method of any one of claims 1 to 11.

MARKS & CLERK,
7th Floor,
Scottish Life House,
Bridge Street,
Manchester, M3 3DP.
Agents for the Applicants.

Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press, Leamington Spa, 1978.
Published by the Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from
which copies may be obtained.

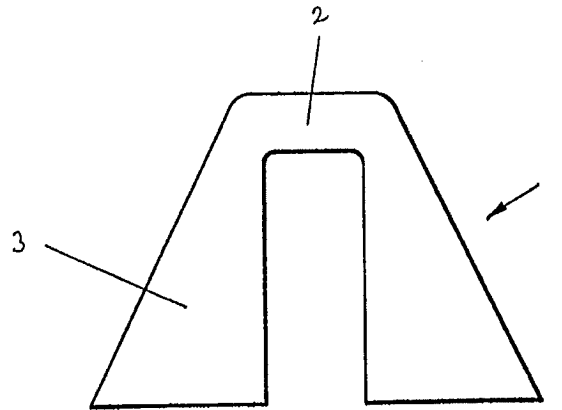


FIG. 1

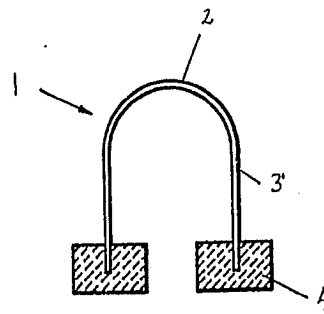


FIG. 2

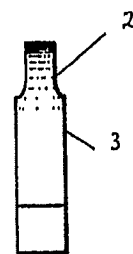


FIG. 2A

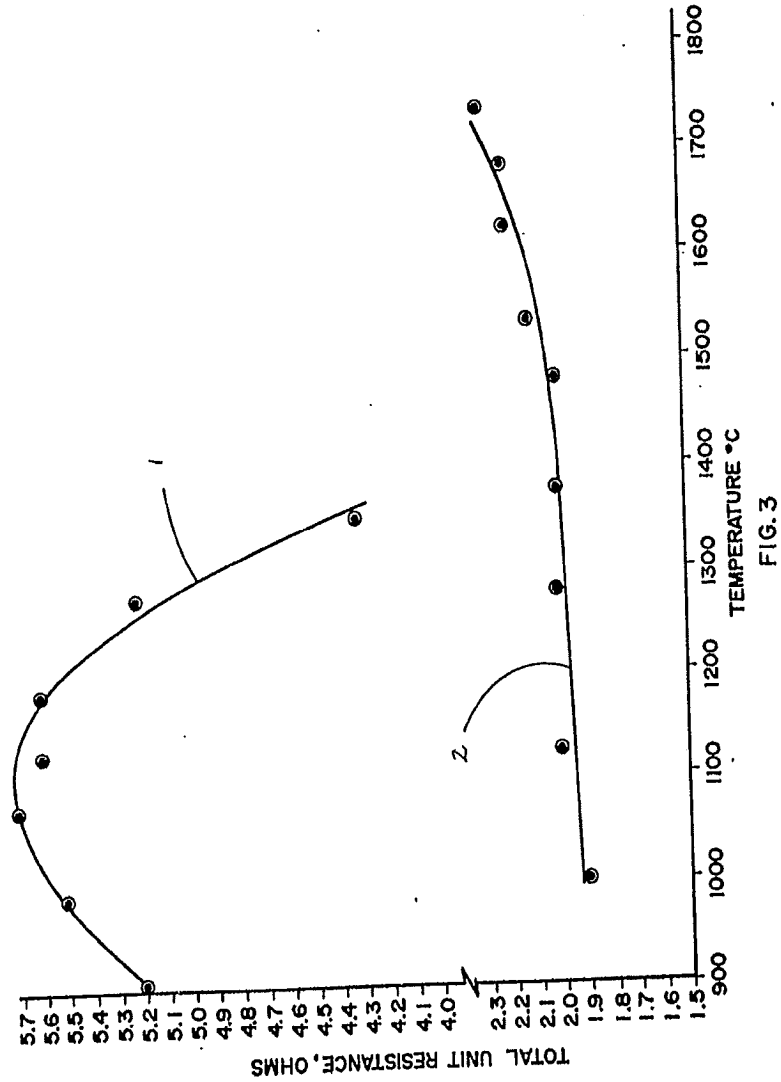


FIG. 3

© EPODOC / EPO

PN - JP1100888 A 19890419
 OPD - 1987-10-13
 PA - MITSUBISHI HEAVY IND LTD;TORAY INDUSTRIES
 IN - ICHIKIZAKI TETSUO;HORI KEIICHI;OSHIUMI KAZUHIKO;MASAKI YOSHIKI;YOSHIDA FUMIO;ITO TOSHIKI
 TI - CERAMIC HEATER
 AB - PURPOSE:To prevent a damage of a feeder in the early stage by forming a metal membrane layer wider than the width of an electrode at the peripheral surface of the feeder. CONSTITUTION:Feeders 2 and 12 are provided at both ends of a rodform ceramic heater element 10, and at the peripheral surface of each feeder 12, a metal membrane layer 13 wider than the width of an electrode 14 is formed, and the electrode 14 is installed at the peripheral surface of each metal membrane layer 13. Consequently, the current is fed from a power source through one side lead wire 15, electrode 14, and metal membrane layer 13 to a heating part 11, it heats there, and after that, returns to the power source through the other side metal membrane layer 13, electrode 14, and lead wire 15. As a result, the heating temperature of the feeders can be suppressed at a low value.
 FI - H05B3/08; H05B3/14&B; H05B3/64
 FT - 3K092/PP09; 3K092/QA01; 3K092/QB06; 3K092/QB20; 3K092/QB22; 3K092/QB24; 3K092/QB41; 3K092/QB72; 3K092/QB74; 3K092/QC02; 3K092/QC16; 3K092/QC38; 3K092/QC49; 3K092/QC50; 3K092/QC59; 3K092/QC66; 3K092/RA05; 3K092/VV04; 3K092/VV31; 3K092/VV40
 IC - H05B3/08; H05B3/14; H05B3/64
 ICAI - H05B3/64; H05B3/08; H05B3/14
 ICCI - H05B3/62; H05B3/06; H05B3/14
 AP - JP19870256316 19871013
 PR - JP19870256316 19871013
 FAMN - 17290971
 PD - 1989-04-19

© WPI / Thomson

AN - 1989-160160 [22]
 OPD - 1987-10-13
 PD - 1989-04-19
 AP - JP19870256316 19871013
 PA - (MITO) MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD
 - (TORA) TORAY IND INC
 CPY - MITO;TORA
 IN - HORI K; ICHIKIZAKI T; ITO T; MASAKI Y; OSHIUMI K; YOSHIDA F
 TI - Ceramic heater for heating furnace - forms metal film having width larger than electrode on outer surface of power supply NoAbstract Dwg 1/3
 PN - JP1100888 A 19890419 DW198922
 NC - 1
 IW - CERAMIC HEATER HEAT FURNACE FORM METAL FILM WIDTH LARGER ELECTRODE OUTER SURFACE POWER SUPPLY NOABSTRACT
 IC - H05B3/14
 MC - X25-B01E X25-C01
 DC - X25

⑫ 公開特許公報(A)

平1-100888

⑬ Int.Cl.⁴H 05 B 3/14
3/08
3/64

識別記号

庁内整理番号

B-7719-3K
7719-3K
7719-3K

⑭ 公開 平成1年(1989)4月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 セラミックスヒータ

⑯ 特 願 昭62-256316

⑰ 出 願 昭62(1987)10月13日

⑱ 発 明 者 市 来 崎 哲 雄 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島製作所内

⑲ 発 明 者 堀 恵 一 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島製作所内

⑳ 発 明 者 鷺 海 和 彦 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島製作所内

㉑ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉒ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 岡本 重文 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1 (発明の名称)

セラミックスヒータ

2 (特許請求の範囲)

棒状セラミックスヒータエレメントの両端部に給電部を設けて、同給電部の外周面に電極を取付けたセラミックスヒータにおいて、前記給電部の外周面に前記電極の幅よりも広い金属被膜層を形成したことを特徴とするセラミックスヒータ。

3 (発明の詳細な説明)

(産業上の利用分野)

本発明は、焼成炉、熱間静水圧プレス装置用炉等の加熱炉において発熱体として使用するセラミックスヒータに関するものである。

(従来の技術)

従来のセラミックスヒータを第2図により説明すると、(1)がセラミックスヒータエレメント、(2)が給電部、(3)が発熱部、(4)が給電部、(5)(5)が上記給電部(2)(4)に捲装した電極、(6)(6)がリード線で、上記セラミックスヒータエレメント(

1)のセラミックス材料は、第3図に示すようにその特性上、常温下及び1000℃以下の温度領域で比抵抗値が高いので、本来、発熱部(3)の太さがあればよい給電部(2)(4)を発熱部(3)よりも太くして、抵抗値を低く抑えるようにしている。即ち、抵抗値を低く抑えるために、セラミックスヒータエレメント(1)の線径を太くするようにしている。

(発明が解決しようとする問題点)

前記第2図に示す従来のセラミックスヒータでは、本来、発熱部(3)の太さがあればよい給電部(2)(4)を発熱部(3)よりも太くして、抵抗値を低く抑えるようにしているため、給電部(2)(4)に印加する電圧を高くする必要があり、給電部(2)(4)が通電により発熱し、それに伴い給電部(2)(4)に熱膨張による熱応力が発生して、早期に破壊するという問題があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明は前記の問題点に対処するもので、棒状セラミックスヒータエレメントの両端部に給電部

を設けて、同給電部の外周面に電極を取付けたセラミックスヒータにおいて、前記給電部の外周面に前記電極の幅よりも広い金属被膜層を形成したことを特徴としている。

本発明の目的とする処は、給電部の早期の破損を防止できる改良されたセラミックスヒータを供する点にある。

(作用)

本発明のセラミックスヒータは前記のように棒状セラミックスヒータエレメントの両端部に給電部を設け、同各給電部の外周面に電極の幅よりも広い金属被膜層（電気抵抗の低い（電気伝導性の良好な）金属被膜層）を形成して、同各金属被膜層の外周面に電極を取付けており、電流が電源から一方のリード線と電極と金属被膜層とを経て発熱部へ供給されて、ここで発熱し、その後、他方の金属被膜層と電極とリード線とを経て電源に戻る。

(実施例)

次に本発明のセラミックスヒータを第1図に示

することができる。上記材料を棒状に成形するには、押出形成法や熱間静水圧プレス法、鋳込成形法を採用する。その際、焼結は、 $1600^{\circ}\text{C} \sim 1850^{\circ}\text{C}$ の温度に数時間以上保持して行う。また棒状セラミックスヒータエレメント(10)には、冷却時の熱衝撃や熱膨張時の熱応力による破損を防止するために、スリットを軸方向及び円周方向に設けてもよい。また上記金属被膜層(13)の材料には、白金、白金とロジウムの合金、金等を使用して、ペーストによる塗布、デツイピングやメツキ、溶射により棒状セラミックスヒータエレメント(10)の給電部の外周面に層状に形成する。その厚さは、 $5 \sim 50 \mu$ である。また電極(14)及びリード線(15)の材料には、白金ロジウム線や白金線を使用し、金属被膜層(13)の端部に近い部分に数回巻き付けて、電極(14)にしている。また本実施例では、各給電部(12)にテーパを付しているが、その理由は、各給電部(12)の径を発熱部(11)の径よりも太くして、各電極(14)の金属被膜層(13)に対する接触面積を増大させるためである。

す一実施例により説明すると、(10)が棒状セラミックスヒータエレメント、(11)が同棒状セラミックスヒータエレメント(10)の発熱部、(12)(12)が同棒状セラミックスヒータエレメント(10)の両端部に設けた給電部、(13)(13)が同各給電部(12)の外周面に形成した電気抵抗の低い（電気伝導性の良好な）金属被膜層、(14)(14)が同各金属被膜層(13)の外周面に取付けた電極、(15)(15)が同各電極(14)のリード線で、上記各金属被膜層(13)の幅が上記各電極(14)の幅よりも広がっている。

上記棒状セラミックスヒータエレメント(10)の材料には、例えば純度が99.5%以上のジルコニア(ZrO_2)を使用する。同ジルコニア(ZrO_2)は、6~10モル%のイットリア(Y_2O_3)か、10~15モル%のカルシア(CaO)またはマグネシア(MgO)を添加して、安定化させたもので、成形前は粉末状になっている。また9~14モル%の、イットリア(Y_2O_3)とカルシア(CaO)を添加した粉末状のものでもよいが、その場合には、高価なイットリア(Y_2O_3)の量を2~6モル%程度に少なく

次に前記第1図に示すセラミックスヒータの作用を具体的に説明する。棒状セラミックスヒータエレメント(10)の両端部に給電部(12)(12)を設け、同各給電部(12)の外周面に電極(14)の幅よりも広い金属被膜層(13)（電気抵抗の低い（電気伝導性の良好な）金属被膜層(13)）を形成して、同各金属被膜層(13)の外周面に電極(14)を取付けており、電流が電源から一方のリード線(15)と電極(14)と金属被膜層(13)とを経て発熱部(11)へ供給されて、ここで発熱し、その後、他方の金属被膜層(13)と電極(14)とリード線(15)とを経て電源に戻る。

発熱部(11)の径を $\phi 8 \text{ mm}$ 、発熱部(11)の長さを 80 mm とした棒状セラミックスヒータエレメント(10)に通電して、発熱特性を試験したところ、電圧 100 V で、電流が 60 A になり、発熱部(11)の温度が 1800°C に、給電部(12)及び電極部の温度が 1200°C になった。この発熱特性試験を所定回数（数百回）繰り返し行った後、棒状セラミックスヒータエレメント(10)に破損箇所がなく、給電部(12)及び電極部も健全な状態にあり、

実用性が確認された。

(発明の効果)

本発明のセラミックスヒータは前記のように棒状セラミックスヒータエレメントの両端部に給電部を設けて、同給電部の外周面に電極を取付けたセラミックスヒータにおいて、前記給電部の外周面に前記電極の幅よりも広い金属被膜層（電気抵抗の低い（電気伝導性の良好な）金属被膜層）を形成しており、給電部を必要以上に太くする必要がなく（給電部を発熱部と略同じ太さの細径状にすることができ）、給電部の発熱温度を低く抑えることができ、給電部の早期の破損を防止できる効果がある。

4 (図面の簡単な説明)

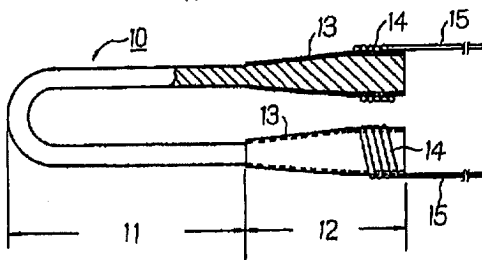
第1図は本発明に係わるセラミックスヒータの一実施例を示す一部縦断側面図、第2図は従来のセラミックスヒータを示す一部縦断側面図、第3図はセラミックスの温度・比抵抗値特性を示す説明図である。

(10)・・・棒状セラミックスヒータエレメント、

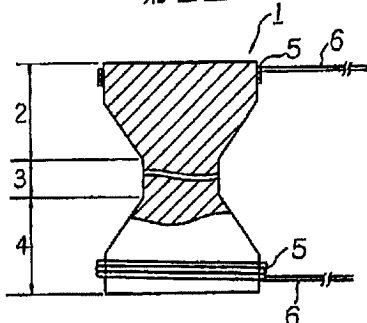
(11)・・・発熱部、(12)・・・給電部、(13)・・・金属被膜層、(14)・・・電極、(15)・・・リード線。

代理人弁理士岡本重文外2名

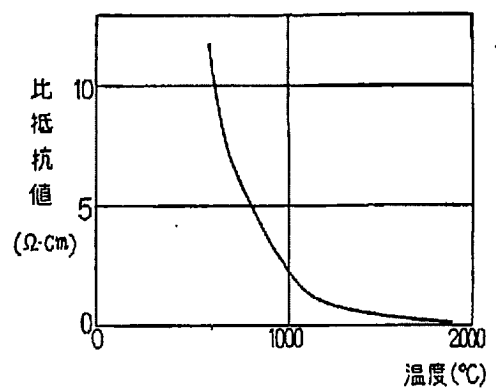
第1図



第2図



第3図



第1頁の続き

⑫発明者	正木	孝樹	滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑬発明者	吉田	文男	滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑭発明者	伊藤	俊明	滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

MANUFACTURE OF SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT

Publication number: JP4230985 (A)

Publication date: 1992-08-19

Inventor(s): KOBAYASHI TOMIO; TOMINAGA MASAKATSU

Applicant(s): TOKAI KONETSU KOGYO KK

Classification:

- international: *H05B3/14; H05B3/64; H05B3/14; H05B3/62; (IPC1-7): H05B3/14; H05B3/64*

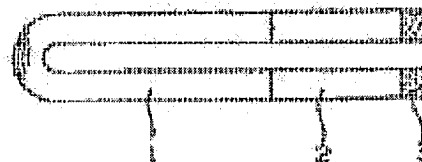
- European:

Application number: JP19910134807 19910606

Priority number(s): JP19910134807 19910606

Abstract of **JP 4230985 (A)**

PURPOSE: To easily provide a U-shaped or three-phase type heating element with no adhesive portion and excellent oxidation resistance by cast-molding the slurry containing silicon carbide. **CONSTITUTION:** Silicon carbide powder and a binder are mixed, water is added to generate slurry, and a heating section 1 is cast-molded into a U-shape. End sections 2 are stuck after baking to obtain a heating element. The heating element having excellent durability, no temperature reduction near tip sections, and various shapes can be easily manufactured, and productivity is improved.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-230985

(43)公開日 平成4年(1992)8月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/14	C	8715-3K		
3/64		8715-3K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平3-134807	(71)出願人	000219750
	実願昭63-130018の変更		東海高熱工業株式会社
(22)出願日	昭和63年(1988)10月5日		東京都新宿区西新宿6丁目14番1号
		(72)発明者	小林 富夫
			愛知県愛知郡日進町梅森新田135-642
		(72)発明者	富永 正勝
			宮城県柴田郡大河原町字広瀬町5番地6
		(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外2名)

(54)【発明の名称】 炭化珪素発熱体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 炭化珪素を含む泥漿を鑄造成形することの特徴とするU型又は三相型の炭化珪素発熱体の製造方法。

【効果】 接着部分がなく、耐酸化性にすぐれた炭化珪素発熱体が容易に得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素を含む泥漿を鋳込成形すること
を特徴とするU型又は三相型の炭化珪素発熱体の製造方
法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なU型又は三相型
炭化珪素発熱体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 抵抗炉の熱源として用いられる炭化珪素
発熱体は、一般的には、棒状で用いられている。しかし
ながら用途により、省エネルギー型のU型や三相電源に
用いられる三相発熱体など、発熱部を組み合わせた形状
のものも数多く使用されている。

【0003】 上記の代表的な例として、U型発熱体の基
本的構造を図3に示す。この発熱体は発熱部1、端部
2、および先端部4から構成され、端部に電極3が設け
られている。三相型も全く同様な構成で、発熱部及び端
部が3本になっているものである。炭化珪素発熱体は炭
化珪素焼結体から成るが、その難加工性と成形の融通性
のなさから、発熱部と先端部を接着させてU字形状やW
字形状にし、発熱体を構成していた。一般的には、先端
部は発熱部より低抵抗となっており、通電時には、先端
部は赤熱しない。

【0004】 このように従来は、U字形状やW字形状の
炭化珪素発熱体は、先端部と発熱部を別々に、原料混合
及び加圧成形し、中空状又は棒状に成形し、これを焼成
後、接着、溶接することにより製造されていた。このよ
うなU型又は三相発熱体を抵抗炉内に挿着した場合、先
端部は炉内に設置されることになり、長期に使用した場
合には発熱部と先端部の接着部で酸化膨張をおこし、亀
裂が発生し、折損することがあり、このような構造の弱
点となっていた。

【0005】 また、先端部自体の耐熱性も十分でなく、
発熱機能を有していないことから、先端部付近の温度が
若干低くなる傾向にあった。更に大きな問題としては、
上記のような複雑な工程を経るため、製造コストが大巾
に上昇することが挙げられる。また形状についても自由
度が低く、特殊形状の発熱体の製造は極めて困難であ
った。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記
の問題点を解消した炭化珪素発熱体の製造方法を提供す
ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、炭化珪素を含

む泥漿を鋳込成形することを特徴とするU型又は三相型
の炭化珪素発熱体の製造方法である。本発明方法により
得られる発熱体には、従来のような複数の発熱部を接続
するのに必要な先端部は存在しない。すなわち、先端部
と発熱部が一体に形成されている。このため、従来品に
存在する発熱部と先端部の接着部分がなく、従来の接着
方式による構造に基く問題点がない。

【0008】 つまり本発明によれば、先端部の信頼性が
向上し、更に工程の省略が達成され、製造コストも低下
する。本発明を図面により説明する。図1は本発明に係
わるU型発熱体の正面図、図2は本発明に係わる三相型
発熱体の正面図、図3は従来の製造方法によるU型発熱
体の正面図を示す。又図4は従来の製造プロセスと本発
明の製造プロセスを示すフローシートである。

【0009】 本発明の発熱体は図1、図2に示すように
実質的に先端部がなく、発熱部1、端部2、電極3から
なる極めて簡易な構造となっており、従来例である図3
に見られる接着部分5がないものである。このように、
発熱部1は一体に形成され、全面に均一発熱する。すな
わち、接着部分がないため、酸化膨張による折損なども
見られず、又、先端部付近の温度低下もない。

【0010】 また、図4から明らかなように、従来の製
造工程に比べ著しく本発明の製造工程は簡略化されて
いる。

【0011】

【実施例】 本発明を実施例により説明する。図1に示
すU型炭化珪素発熱体を図4に示す製造工程により、外径
φ20mm、発熱部長300mm、端部長400mm、定格電
力6KWのものを作成した。該発熱体は、炭化珪素粉末と
バインダーを混合し、水を添加した泥漿を作成して発熱
部1をU字型に鋳込成形にて成形し、焼成後、端部2を
接着する方法により得られた。更に具体的には炭化珪素
粉末（最大粒径170μm、平均粒径40μm）100
重量部、ワックス系バインダー2重量部、水14重量部
を混合してpH9.0、粘度3,000cpsの泥漿を得た。こ
れを石膏型に流し込み、鋳込成形を行った。

【0012】 上記発熱体を、炉室内寸法幅300mm、奥
行500mm、有効高さ350mmのパッチ式抵抗炉に天井
部から垂直に取り付け、両側壁面に各4本、合計8本装
着した。該抵抗炉を炉内温度1400℃にて6ヶ月間操
炉し、抵抗増加率、外観を調査した。比較のため、図3
に示す従来のU型炭化珪素発熱体を図4の従来の製造工
程で、上記と同一寸法のものを製造し、同一炉、同一使
用条件にて操炉して抵抗増加率、外観を調査した。その
結果を下表に示す。

	実施例	比較例
抵抗増加率	30%	38%

外 観 異常なく、使用可能 接着部分が酸化膨張し、使用不可能

上表のように、本発明のU型炭化珪素発熱体は6ヶ月間経過した後でも異常なく、再度使用できるのに対し、従来のものは、接着部分が酸化膨張し、折損してしまった。本発明では、工程の簡略化により、作業性や得率が大巾に向上し、生産性が大巾に向上した。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、炭化珪素発熱体を簡略な工程で製造することができ、また得られた炭化珪素発熱体は、一体に形成されているため耐久性にすぐれている。更に、均一に加熱されるため先端部付近の温度低下もない。又、鑄込成形法を採用しているため、曲率を有する各種形状の発熱体を容易に製造することができ、生産性も大巾に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるU型発熱体の正面図である。

【図2】本発明に係わる三相発熱体の正面図である。

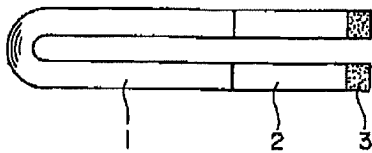
【図3】従来のU型発熱体の正面図である。

【図4】本発明と従来の発熱体の製造プロセスのフローシートを示す図面である。

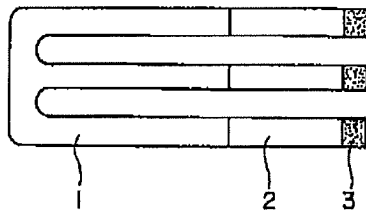
【符号の説明】

- 1 発熱部
- 2 端部
- 3 電極部
- 4 先端部
- 5 接着部分

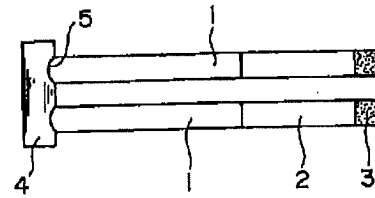
【図1】



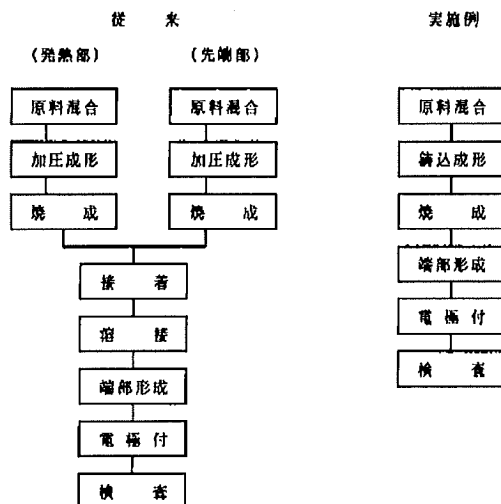
【図2】



【図3】



【図4】



SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP5315056 (A)

Publication date: 1993-11-26

Inventor(s): KAKO KOJI; KONDO AKIRA

Applicant(s): TOKAI KONETSU KOGYO KK; TOKAI CARBON KK

Classification:


- international: *C04B35/565; C04B35/56; H05B3/14; H05B3/62; C04B35/565; C04B35/56; H05B3/14; H05B3/62; (IPC1-7): H05B3/14; C04B35/56; H05B3/62*

- European:

Application number: JP19920146491 19920512

Priority number(s): JP19920146491 19920512

Also published as:

 JP3131914 (B2)

Abstract of JP 5315056 (A)

PURPOSE: To provide a silicon carbide heating element and an industrial manufacturing method thereof wherein a positive resistance/temperature characteristic of facilitating temperature control in a region of high temperature is displayed to eliminate dust generation at the time of use. **CONSTITUTION:** A silicon carbide heating unit is composed of n-type silicon carbide principle sintered material of solid dissolving nitrogen, to provide composition properties with a grain boundary barrier height 0.2eV or less, residual boron amount 0.15wt.% or less, free carbon amount 2wt.% or less and relative density 90% or more.; A method of manufacture comprises a process of molding by mixing a predetermined amount of amorphous boron powder and carbon black in beta-type silicon carbide powder, process of obtaining a spare sintered body of 80 to 90% relative density by sintering in a vacuum or inert gas atmosphere, process of removing a surplus component of boron and carbon by washing the spare sintered body in water and a process of performing heat treatment in the pressure nitrogen atmosphere to solid dissolve nitrogen.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-315056

(43)公開日 平成 5 年(1993)11月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/14	C	7913-3K		
C 0 4 B 35/56	1 0 1 E			
H 0 5 B 3/62		7913-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-146491	(71)出願人	000219750 東海高熱工業株式会社 東京都新宿区西新宿 6 丁目14番 1 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 5 月12日	(71)出願人	000219576 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山 1 丁目 2 番 3 号
		(72)発明者	加古 浩司 静岡県駿東郡小山町須走394- 5
		(72)発明者	近藤 明 静岡県御殿場市川島田929- 18
		(74)代理人	弁理士 高畑 正也

(54)【発明の名称】 炭化けい素発熱体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高温域で温度制御が容易な正特性の抵抗温度特性を示し、使用時にダスト発生のない炭化けい素発熱体とその工業的な製造方法を提供する。

【構成】 窒素を固溶した n 型炭化けい素焼結体からなり、粒界バリアの高さが 0.2eV 以下、残存ほう素量が 0.15重量%以下、遊離炭素量が 2重量%以下、相対密度が 90%以上の組織性状を備える炭化けい素発熱体。製造方法は、β型炭化けい素粉末に所定量の非晶質ほう素粉末およびカーボンブラックを混合して成形する工程、真空または不活性ガス雰囲気中で焼結して相対密度 80~90%の予備焼結体を得る工程、予備焼結体を水中洗浄して余剰のほう素および炭素成分を除去する工程、加圧窒素雰囲気中で熱処理して窒素を固溶する工程からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素を固溶したn型炭化けい素焼結体からなり、粒界バリアの高さが0.2eV以下、残存ほう素量が0.15重量%以下、遊離炭素量が2重量%以下、相対密度が90%以上の組織性状を備えることを特徴とする炭化けい素発熱体。

【請求項2】 (a) 平均粒径1 μ m以下の β 型炭化けい素粉末に元素状ほう素を0.1~0.2重量%、炭素を1.0~3.0重量%添加して所定形状に成形する工程と、(b) 真空または不活性ガス雰囲気中で1850~2000℃の温度で焼結処理して相対密度が80~90%の予備焼結体を得る工程と、(c) 得られた予備焼結体を水中で洗浄して余剰のほう素および炭素成分を除去する工程と、(d) ついで、0.1~10気圧の窒素雰囲気中で2100~2400℃の温度により窒素を固溶する工程とからなることを特徴とする炭化けい素発熱体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化けい素発熱体とその製造方法に係り、詳しくは高温での抵抗温度係数が正特性であって電気炉に装着した際に温度制御が容易なn型炭化けい素焼結体からなる炭化けい素発熱体およびその工業的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭化けい素は、1500℃以上の高温に耐える発熱体として古くから汎用されており、日本工業規格にもJIS R7501(1978)として規格化されている。該炭化けい素発熱体は、従来、再結晶法もしくは反応焼結法によって製造されているが、これらの方法で得られる炭化けい素焼結体は多孔質であるために密度が低く、そのうえ炭化けい素粒子同士の結合力が弱い関係で、発熱時にダストが発生して被加熱物を汚染するという問題点がある。

【0003】 他方、1973年にS.ProchazkaがSiCの常圧焼結法を発見して以来、常圧焼結またはホットプレス焼結による炭化けい素焼結体の抵抗を低下させる試みが種々提案されている。例えば、S.Prochazkaは“The role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide”〔Special Ceramics, vol.6, British Ceramic Association(1975), P171~181〕において、窒素固溶による抵抗制御の可能性を示している。しかし、ここでは得られた炭化けい素焼結体を発熱体に利用しようとする認識については示唆していない。

【0004】 この種の焼結技術を用いた炭化けい素焼結体を発熱体や放電加工材に利用する例としては、特公昭61-56187号公報に真空または不活性雰囲気中で一次焼結と、加圧窒素ガス雰囲気中で再焼結する二次焼結を施す炭化けい素発熱体の製造法が開示されている。また、特公昭63-28871号公報にはリン酸アルミニウムを

固溶した放電加工が可能なp型炭化けい素焼結体が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 特公昭61-56187号公報に記載のある炭化珪素発熱体の製造法は、平均粒径が1.0 μ m以下の炭化珪素粉末に0.3~3.0重量%の硼素または硼素化合物と0.1~6.0重量%の炭素に相当する量の炭素または炭素質化合物を添加した原料系を成形し、一次焼成により実用可能な程度の密度を有する焼結体を得たのち、加圧下で窒素を固溶する二次焼成を経て低抵抗化することを内容としているが、この技術で得られる炭化珪素発熱体は多結晶体の焼結粒界に存在するバリアによって高温での抵抗温度係数が負の特性を示すため、高温での温度制御が困難となる。このため、高温発熱体としては実用性に欠ける問題点がある。

【0006】 本発明は上記の問題点を解消するために開発されたもので、その目的は、高温域で温度制御が容易にできる正特性の抵抗温度特性を示し、かつ使用時にダスト発生等のトラブルを招くことのない組織性状のn型炭化けい素焼結体からなる炭化けい素発熱体とその工業的な製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明による炭化けい素発熱体は、窒素を固溶したn型炭化けい素焼結体からなり、粒界バリアの高さが0.2eV以下、残存ほう素量が0.15重量%以下、遊離炭素量が2重量%以下、相対密度が90%以上の組織性状を備えることを構成上の特徴とするものである。

【0008】 本発明において、発熱体を窒素を固溶したn型炭化けい素焼結体で構成するのは、発熱体組織を緻密化するための前提的要件となる。粒界バリアの高さを0.2eV以下にするのは高温での抵抗温度特性を正特性とし、高温域において容易な温度制御を可能にするための機能要件となる。したがって、粒界バリアの高さが0.2eVを越えると本発明の目的を達成することができなくなる。残存ほう素量を0.15重量%以下、遊離炭素量を2重量%以下に設定するのは、これらの値を越えると粒界バリアの高さを0.2eV以下に保持することができなくなるためである。相対密度を90%以上にするのは発熱体組織の緻密化を保持させるための要件となるもので、これが90%を下廻るようになると発熱過程で組織が崩壊してダストが発生し易くなる。

【0009】 上記の組織性状を有する炭化けい素発熱体を得るための本発明による製造方法は、(a) 平均粒径1 μ m以下の β 型炭化けい素粉末に元素状ほう素を0.1~0.2重量%、炭素を1.0~3.0重量%添加して所定形状に成形する工程と、(b) 真空または不活性ガス雰囲気中で1850~2000℃の温度で焼結処理して相対密度が80~90%の予備焼結体を得る工程と、(c) 得られた予備焼結体を水中で洗浄して余剰のほう素

および炭素成分を除去する工程と、(d) ついで、0.1～10気圧の窒素雰囲気中で2100～2400℃の温度により窒素を固溶する工程とからなることを特徴とする。

【0010】上記の工程のうち、(a) 工程は発熱体の主体となるβ型炭化けい素粉末を所定形状に成形するための段階で、添加する元素状ほう素および炭素は焼結助剤となる成分である。β型炭化けい素粉末の平均粒径を1μm以下に設定する理由は、平均粒径が1μmを越えると焼結体組織の密度が上がらず、発熱時にダストの発生を招くためである。焼結助剤となる元素状ほう素としては通常、非晶質のほう素粉末が、また炭素としては例えば炭素や黒鉛の粉末、カーボンブラック等が用いられる。これら成分の添加量は、少な過ぎると焼結が円滑に進行しないため実用に耐える密度すなわち相対密度として80～90%の領域まで向上させることができなくなる。逆に添加量が過剰になると粒界バリアが高くなり、高温発熱体としての機能が損なわれる。本発明における適正な添加量は、元素状ほう素が0.1～0.2重量%、炭素が1.0～3.0重量%の範囲であり、この範囲を外れると発明目的を達成することができなくなる。

【0011】(b) 工程は、組織の相対密度を80～90%にして実用に耐える緻密性と材質強度を付与するための予備焼結段階で、(a) 工程で得た成形体を1850～2000℃の温度で焼結処理する。焼結温度が1850℃未満では相対密度を80%まで向上させることができず、2000℃の越えると相対密度が90%を上廻るため、後工程で均一な窒素固溶処理ができなくなる。

【0012】(c) 工程は、(b) 工程で得た相対密度80～90%の予備焼結体から粒界バリアを高める原因となる余剰のほう素および炭素成分を除去する段階である。この洗浄除去処理は粒界バリアを低めるために重要な工程で、単なる物理的な洗浄除去だけではなく、元素状ほう素を一部ほう酸化して後工程の窒素固溶処理の際にも脱ほう素して粒界バリアを低減化させる効果をもたらす。

【0013】(d) 工程は、炭化けい素焼結体に窒素を固溶させて通電発熱可能な炭化けい素発熱体に変換する段階である。この工程で窒素固溶条件として窒素雰囲気圧を0.1～10気圧に設定するのは、0.1気圧未満では窒素の固溶が十分に進行しないため発熱体に必要な抵抗範囲を得ることができず、10気圧を越えると窒素の固溶するために例えば熱間静水圧プレスのような高価な装置を使用しなければならなくなるからである。

【0014】上記の(a)～(d) 工程を経て、粒界バリアの高さ0.2eV以下、残存ほう素量0.15重量%以下、遊離炭素量2重量%以下、相対密度90%以上の組織性状を有する実用性の高いn型炭化けい素質の高温発熱体が工業的に効率よく製造される。

【0015】

【作用】図1は、n型炭化けい素焼結体の粒界近傍を流れる電流の模式図で、 $E_v - E_c$ は炭化けい素のバンドギャップ、 $E_d - E_c$ はドナーレベル、そして山型になっている部分が粒界バリアである。炭化けい素焼結体(多結晶系)の導電機構は、室温付近では導電キャリアである電子に粒界バリアを乗り越えるだけの熱エネルギーが不足しているため、電子がトンネル効果により粒界バリアを突き抜ける伝導が支配的であり、500～700℃以上の高温域では熱励起により粒界バリアを乗り越える伝導が支配的である。

【0016】高温での抵抗温度特性を正特性にするためには、固溶した窒素が放出する電子が全て粒界バリアを乗り越えるだけの熱エネルギーを得たのち(半導体理論でいうドナー枯渇と同じ状態)、格子振動によるフォノン散乱によって移動度が低下して、抵抗が増加する状態にならなければならない。したがって、n型炭化けい素焼結体は、室温付近では単結晶にほぼ等しい導電性を示す。すなわち、n型炭化けい素焼結体の室温抵抗Rは、次式で表される。

$$R = 1 / (q \cdot n \cdot \mu)$$

〔q: 電子の電荷量、n: 窒素の固溶量、μ: 電子の移動度〕

上式で、qは物理定数であるから一定である。μは温度によって変化するが室温では一定である。したがって、室温付近でのn型炭化けい素焼結体の室温抵抗Rは、窒素の固溶量に支配される。すなわち、窒素をより多く固溶すればn型炭化けい素焼結体の室温抵抗Rは低くなる(特公昭61-56187号の発明はこの点を特徴としている)。

【0017】しかし、前述したように500～700℃以上の高温では熱励起により粒界バリアを乗り越える伝導が支配的である関係で、窒素を多量に固溶するだけでは抵抗温度特性が正特性にならない。本発明の炭化けい素発熱体は、窒素を固溶したn型炭化けい素焼結体において粒界バリアの高さが0.2eV以下であり、この性状が実用高温域(1000～1600℃)において正特性を示す。この際の粒界バリアの高さは、焼結後に残存するほう素ならびに炭素成分の量が重要な決定因子となり、残存ほう素量が0.15重量%以下で遊離炭素量が2重量%以下でない限り粒界バリアの高さを0.2eV以下に抑えることができなくなる。同時にほう素は電子受容体であるため、残存するほう素量が多くなると室温抵抗が高くなる。また、n型炭化けい素焼結体の相対密度は、発熱体として使用する場合に90%以上ないと十分な材質強度が得られず、発熱時にダストが発生する。

【0018】本発明に係る炭化けい素発熱体は、窒素を固溶したn型炭化けい素焼結体からなり、粒界バリアの高さが0.2eV以下、残存ほう素量が0.15重量%以下、遊離炭素量が2重量%以下、相対密度が90%以

上の組織性状を備えており、この組織性状が実用高温域における抵抗電気特性を正特性として温度制御を容易にするとともに、使用時のダスト発生等のトラブル防止に有効機能して電気炉用発熱体として好適な性能を発揮する。また、かかる炭化けい素発熱体は本発明の製造方法による(a)成形工程、(b)よび焼結工程、(c)洗浄除去工程および(d)窒素固溶工程を介して工業的に効率よく得ることが可能となる。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。

【0020】実施例1

平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の β 型炭化けい素粉末〔三井東圧化学(株)製、MSC-20〕に対し、非晶質ほう素〔H. C. シュタルク社製〕0.2重量%とカーボンブラック〔東海カーボン(株)製〕2重量%を添加混合し、外径10mm、内径4mm、長さ240mmの管状体に成形した。この成形体を、アルゴン雰囲気中で1900℃の温度で15分間予備焼結した。得られた予備焼結体の相対密度は、82.5%であった。ついで、予備焼結体を沸騰水中で2時間洗浄処理を施してほう素および炭素成分を十分に除去し、乾燥したのち、4気圧の窒素雰囲気下、2300℃で2時間に亘り窒素固溶処理してn型炭化けい素発熱体を製造した。

【0021】得られた炭化けい素発熱体の組織性状は、粒界バリアの高さ0.035eV、残存ほう素量0.092重量%、遊離炭素量0.74重量%、相対密度は93%であった。この発熱体の抵抗温度係数を1200℃まで測定したところ、室温から700℃までは負特性を示したが、700℃以上の高温域では正特性を示すことが確認された。電気炉用の発熱体として実用した結果では、高温域での温度制御が容易で、使用中に組織からのダスト発生は認められなかった。

【0022】実施例2

実施例1と同一の β 型炭化けい素粉末に同一の非晶質ほう素を0.15重量%とカーボンブラックを3重量%の割合で混合し、常法により直径6mm、長さ140mmの丸棒に成形した。この成形体を、アルゴン雰囲気中で1950℃の温度で15分間予備焼結した。得られた予備焼結体の相対密度は84.3%であった。ついで、予備焼結体を沸騰水中で1時間洗浄処理を施して余剰のほう素および炭素成分を十分に除去し、乾燥したのち、1気圧の窒素雰囲気下、2200℃で2時間に亘り窒素固溶処理してn型炭化けい素発熱体を製造した。

【0023】得られた炭化けい素発熱体の組織性状は、粒界バリアの高さ0.078eV、残存ほう素量0.088重量%、遊離炭素量1.43重量%、相対密度は94%であった。この発熱体の抵抗温度係数を1200℃まで測定したところ、室温から800℃までは負特性を示したが、800℃を越える高温域では正特性を示し

た。電気炉用発熱体として実用した結果では、800℃以上の高温域における温度制御が容易にでき、使用中にダスト発生現象は認められなかった。

【0024】実施例3

実施例1と同一組成の原料系を用いて、直径6mm、長さ140mmの丸棒を成形した。成形体をアルゴン雰囲気中で1950℃で15分間予備焼結したところ、相対密度87.2%の予備焼結体が得られた。ついで、予備焼結体を水中に浸漬し3時間超音波洗浄を施して余剰のほう素および炭素成分を除去した。乾燥後、1気圧の窒素雰囲気下、2350℃で4時間窒素固溶処理して炭化けい素発熱体を製造した。

【0025】得られた炭化けい素発熱体の組織性状は、粒界バリアの高さ0.104eV、残存ほう素量0.12重量%、遊離炭素量1.67%、相対密度は96.5%であった。この発熱体の抵抗温度係数を1200℃まで測定したところ、室温から1000℃までは負特性を示したが、1000℃を越える高温域では正特性を示した。電気炉用発熱体として実用した結果、1000℃以上の高温域で容易に温度制御ができ、また使用中にダストの発生は認められなかった。

【0026】比較例1

非晶質ほう素の添加量を0.5重量%、カーボンブラックの添加量を4重量%に変えたほかは実施例1と同一成分の原料系を用い、直径6mm、長さ140mmの丸棒に成形した。この成形体をアルゴン雰囲気中で2050℃で15分間予備焼結した。予備焼結後の相対密度は、96.9%であった。ついで、予備焼結体を沸騰水中で1時間洗浄処理して余剰のほう素および炭素成分を除去し、乾燥したのち、1気圧の窒素雰囲気下、2200℃で2時間窒素固溶処理して炭化けい素発熱体を製造した。

【0027】得られた炭化けい素発熱体の組織性状は、粒界バリアの高さ0.38eV、残存ほう素量0.45重量%、遊離炭素量3.96重量%、相対密度は97.2%であった。この発熱体の抵抗温度係数を1200℃まで測定したところ、全温度域で負特性を示した。電気炉用の発熱体として実用した結果、高温時の温度制御ができず、使用中に組織からダストの落下現象が若干認められた。

【0028】比較例2

実施例1において、予備焼結体の洗浄処理工程を省略した以外は全て同一の条件を用いて炭化けい素発熱体を製造した。得られた炭化けい素発熱体の組織性状は、粒界バリアの高さ0.22eV、残存ほう素量0.19重量%、遊離炭素量2.24重量%、相対密度は94%であった。この発熱体の抵抗温度係数を1200℃まで測定したところ、全温度域で負特性を示し、電気炉用の高温発熱体としては不適な抵抗特性であった。また、高温発熱段階でダストの発生現象が認められた。

【0029】

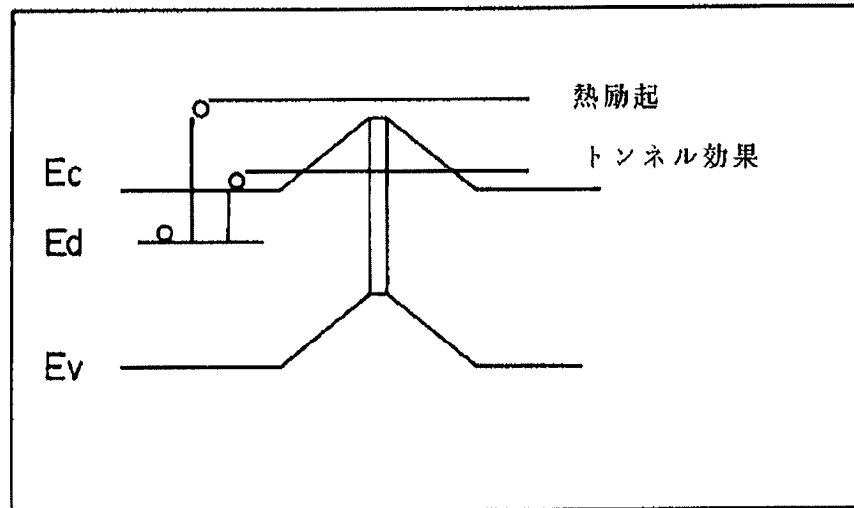
【発明の効果】以上のとおり、本発明に従えば高温域での抵抗温度係数が正特性を示し、使用時にダストの発生現象のない高性能の炭化けい素発熱体とこれを効率よく生産しえる工業的な製造方法が提供される。したがって、とくに高温域において容易な温度制御とダストによ

る非汚染状態が要求される電気炉用発熱体として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】n型炭化けい素焼結体の粒界近傍を流れる電流の状態を示した模式図である。

【図1】



© EPODOC / EPO

PN - JP9255428 A 19970930
 PNFP - JP3150606 B2 B2 20010326
 OPD - 1996-03-19
 PA - (A)
 SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD
 IN - (A)
 INAZUMACHI HIROSHI
 TI - (A)
 CONTROL OF RESISTIVITY OF SILICON CARBIDE SINTERED PRODUCT
 AB - (A)
 PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for controlling the resistivity of a silicon carbide sintered product, capable of lowering the resistivity of the silicon carbide sintered product and capable of controlling the resistivity in a wide range. SOLUTION: This silicon carbide sintered product is obtained by mixing α -SiC powder having an average particle diameter of 0.1-10 μ m and β -SiC powder having an average particle diameter of 0.1-10 μ m with ultrafine SiC powder having an average particle diameter of $<0.1\mu$ m and synthesized in a gaseous phase by a plasma CVD method in a desired ratio and subsequently thermally sintering the obtained SiC mixture powder.
 FI - C04B35/56&101P; C04B35/56&101S; C04B35/56&101Y
 FT - 4G001/AA00; 4G001/AA08; 4G001/AB02; 4G001/AB16; 4G001/AC04; 4G001/BA22; 4G001/BB22; 4G001/BC01; 4G001/BC12; 4G001/BC13; 4G001/BD14; 4G001/BD22
 IC - (A)
 C04B35/565
 - (B2)
 C04B35/626
 ICAI - (A B2)
 C04B35/565; C04B35/626
 ICCI - (A B2)
 C04B35/565; C04B35/626
 AP - JP19960063505 19960319
 PR - JP19960063505 19960319
 FAMN- 13231166
 PD - 1997-09-30

© WPI / Thomson

AN - 1997-532581 [49]
 OPD - 1996-03-19
 PD - 1997-09-30
 AP - JP19960063505 19960319; [Previous Publ JP9255428 A 00000000]
 PA - (SUMD) SUMITOMO CEMENT CO LTD
 CPY - SUMD
 IN - INAZUMACHI H
 TI - Controlling sintered silicon carbide body resistivity - includes mixing alpha-silicon carbide powder having specific mean particle diameter, beta-silicon carbide powder and ultra-fine silicon carbide, providing high density, etc.
 AB - The controlling of sintered silicon carbide body resistivity includes mixing an alpha-SiC powder having 0.1-10 μ m mean particle diameter, beta-SiC powder having 0.1-10 μ m mean particle diameter, and ultra-fine SiC powder having smaller than 0.1 μ m mean particle diameter, in a given ratio, and heating the mixed SiC powder to sinter the powder.
 - ADVANTAGE :
 The method enables the body resistivity to be controlled to 1.0×10^{-3} to $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, and provides high density and high purity body.
 PN - JP9255428 A 19970930 DW199749
 JP3150606 B2 B2 20010326 DW200126

NC - 1
IW - CONTROL SINTER SILICON CARBIDE BODY RESISTOR MIX ALPHA POWDER SPECIFIC MEAN PARTICLE
DIAMETER BETA ULTRA FINE HIGH DENSITY
IC - C04B35/565; C04B35/626
MC - E31-P06C L02-A04 L02-H02
- U11-A01D
DC - E36 L03
- U11
DR - 1247-P
M3 - [01] B114 B720 B740 B831 C106 C800 C802 C803 C805 C806 C807 M411 M720 M903 M904 M910 N104
Q454 R038; R01247-P
CN - R01247-P

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255428

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/565			C 0 4 B 35/56	1 0 1 S 1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-63505

(22) 出願日 平成8年(1996)3月19日

(71) 出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区神田美土代町1番地

(72) 発明者 稲妻地 浩

千葉県船橋市豊富町585 住友大阪セメン
ト株式会社中央研究所新材料研究部内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 炭化珪素焼結体の比抵抗制御方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化珪素焼結体の比抵抗値を低くすることができ、かつこの比抵抗を広範囲に制御できる炭化珪素焼結体の比抵抗制御方法を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が0.1以上、10 μ m以下の α -SiC粉末と、平均粒子径が0.1以上、10 μ m以下の β -SiC粉末と、プラズマCVD法により気相合成された平均粒子径が0.1 μ m未満のSiC超微粉末とを所望の比率で混合してSiC混合粉末を得、このSiC混合粉末を加熱焼結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下の α -SiC粉末と、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下の β -SiC粉末と、プラズマCVD法により気相合成された平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満のSiC超微粉末とを所望の比率で混合してSiC混合粉末を得、このSiC混合粉末を加熱焼結することを特徴とする炭化珪素焼結体の比抵抗制御方法。

【請求項2】 前記SiC混合粉末中の前記 α -SiC粉末の含有量は、20重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の炭化珪素焼結体の比抵抗制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化珪素焼結体の比抵抗を所望の値に調整し得る炭化珪素焼結体の比抵抗制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、炭化珪素粉末を所定形状に成形し、これを焼結した炭化珪素焼結体は古くから製造されており、そのセラミックスとしての材質ならびに電気的な抵抗発熱特性を利用して化学的に安定な高温発熱体として多様な産業分野で利用されている。このため、炭化珪素発熱体の性能向上を目的とした改良研究も盛んに行われているが、このうちその比抵抗値の調整に関するものとしては以下のようなものがある。

【0003】すなわち、特開昭52-110499号公報においては、比抵抗値を低下させるために第三元素成分を添和する方法、例えば、炭化珪素粉末を焼結する際にN、P、As、Sb、Biなどを固相または気相でドーピングさせる方法が開示されている。また、特開昭57-9090号公報には、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の α -SiCを5重量%以上を含み、その残部が β -SiC、ホウ素、炭素などからなる混合粉末を成形し、真空または不活性雰囲気中で所定密度に一次焼結する方法、またはこの一次焼結に引き続き加圧窒素雰囲気中、所定温度下で二次焼結する方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭52-110499号公報に開示された方法においては、分散組成の均質化が困難であるため工業化が難しく、また、例えば半導体製造装置などの真空装置用発熱体として炭化珪素焼結体を使用する場合には、これら第三元素成分が発熱体表面から揮発して汚染源となるという問題点を有している。一方、特開昭57-9090号公報に開示された方法においては、一次焼結のみでは比抵抗値の制御可能範囲が数 $\Omega\cdot\text{cm}$ ～数 $10\Omega\cdot\text{cm}$ と狭く、実用性に乏しく、また比抵抗値が大きいので炭化珪素焼結体を発熱体としての使用する場合は小型化が困難となるといった設計上の問題が生じる。また、2段階焼結する際には窒素ガスの導入保持が必要であるために

製造設備の大型化、複雑化が避けられず、さらに、炭化珪素焼結体を真空装置用発熱体として使用する場合には、ホウ素、炭素などの添加成分が発熱体表面から揮発して汚染源となるという問題点を有している。本発明は、このような従来の技術が有する問題点を解決するためになされたもので、炭化珪素焼結体の比抵抗の制御範囲を大幅に拡大し、この比抵抗を小さくし得る簡便な炭化珪素焼結体の比抵抗制御方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる課題は、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下の α -SiC粉末と、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下の β -SiC粉末と、プラズマCVD法により気相合成された平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満のSiC超微粉末とを所望の比率で混合してSiC混合粉末を得、このSiC混合粉末を加熱焼結することによって解決できる。また、前記SiC混合粉末中の前記 α -SiC粉末の含有量は、20重量%以下とすることができる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の炭化珪素焼結体の比抵抗制御方法は、例えば以下のようにして行うことができる。原料ガスとして SiH_4 と C_2H_4 とを用い、反応系の圧力を0.08Torrに制御した高周波により励起されたアルゴン熱プラズマ中で、プラズマCVD法により気相合成したSiC超微粉末、 α -SiC粉末および β -SiC粉末を所望の比率で混合してなるSiC混合粉末を、メタノールなどの溶媒中でボールミルにより混合してスラリーとする。ついで、このスラリーを噴霧乾燥させて造粒粉をつくり、この造粒粉を一軸プレス機にて、成形圧力20MPaで成形し、成形体とする。この成形体を黒鉛製のホットプレス容器に詰め、一軸加圧40MPa、アルゴン雰囲気中1気圧、2300℃の条件下で4時間焼結して所望の比抵抗を有する炭化珪素焼結体とする。

【0007】前記SiC超微粉末の平均粒子径は $0.1\mu\text{m}$ 未満、通常は $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$ とする。このプラズマCVD法にて合成されるSiC超微粉末においては、プラズマCVD法による気相合成条件や、その結晶相を特に限定することはないが、特に、非酸化性雰囲気中のプラズマ中にシラン化合物またはハロゲン化珪素と炭化水素の原料ガスを導入し、反応系の圧力を1気圧未満から0.1Torrの範囲で制御しつつ気相反応させることによって得られる β 型(β -SiC超微粉末)、非晶質、もしくはこれらの混合相からなるSiC超微粉末であると、炭化珪素焼結体の焼結性が向上し、その電気・機械的な特性も向上するので好ましい。特に β -SiC超微粉末は、アスペクト比も小さく分散性に優れ、極めて電気電導性に優れているので、前記効果が大きく、前記SiC混合粉末に少量混合するのみで、炭化珪素焼結体の比抵抗を低下させることができ、好ましい。

【0008】前記 α -SiC粉末および β -SiC粉末としては、一般にシリカ還元法、アチソン法などによって製造されたものを用いることができる。ただし、炭化珪素焼結体の使用目的が、半導体などの製造において用いられる加熱装置用発熱体などである場合には、高純度が要求されるので、酸処理などを施した高純度のものを使用する必要がある。また、これらの平均粒子径は0.1~10 μ mとし、さらに好ましくは0.1 μ m~1 μ mとすると炭化珪素焼結体の焼結性が向上する。

【0009】前記SiC超微粉末は、好ましくは前記SiC混合粉末中5重量%以上、より好ましくは5~50重量%とする。5重量%未満であると、炭化珪素焼結体が十分に緻密化せず、その機械的強度が低下することもある。50重量%を越えるとコストが増加する。前記 α -SiC粉末の含有量は、前記SiC混合粉末中20重量%以下とすると、炭化珪素焼結体の比抵抗の制御範囲が拡大するため好ましい。通常は2~20重量%の範囲で用いられる。20重量%を越えると炭化珪素焼結体の比抵抗の低下効果が小さくなり、この比抵抗の制御範囲がせまくなる。したがって、炭化珪素焼結体を発熱体として使用する場合は小型化が困難となるといった設計上の問題が生じる。 β -SiC粉末の含有量は、前記SiC超微粉末および α -SiC粉末の残部とされ、特に限定することはない。

【0010】前記 β -SiC超微粉末、 α -SiC粉末および β -SiC粉末の混合方法、このSiC混合粉末の成形方法は特に限定することなく、公知の方法によって行うことができる。また、成形に際して、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを成形バインダーを用いたり、必要に応じて、ステアリン酸塩などの分散剤を添加してもよい。また、加熱焼結にあたっては、前記ホットプレス焼結のみではなく、常圧焼結、HIP焼結などの従来の方法が採用可能であるが、より高密度の炭化珪素焼結体を得るにはホットプレス焼結などの加圧焼結が望ましい。焼結温度は通常1900~2400℃程度である。また、焼結雰囲気も特に限定されるものでなく、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元雰囲気、いずれも採用可能である。

【0011】前記SiC超微粉末は分散性に優れ、電気伝導性に優れているため、このSiC超微粉末を混合することによって、炭化珪素焼結体の比抵抗値を低下させることができ、炭化珪素焼結体の比抵抗を制御することができる。このとき α -SiC粉末がSiC混合粉末中

20重量%以下であると、前記効果が大きく、この比抵抗の制御範囲が大幅に拡大する。この結果、前記SiC超微粉末、前記 α -SiC粉末および前記 β -SiC粉末の比率を変化させることによって、炭化珪素焼結体の比抵抗値を約 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の広範囲において制御することができる。ただし、前記比抵抗は、主に前記SiC超微粉末、 α -SiC粉末および β -SiC粉末の比率によって変化するが、加熱焼結条件などによっても左右されるので、所望の比抵抗の炭化珪素焼結体を得るには、これらのパラメータに対する炭化珪素焼結体の比抵抗の関係を実験的に求めておく必要がある。

【0012】また、前記SiC超微粉末を用いることにより、焼結助剤を添加することなく高純度かつ緻密質の炭化珪素焼結体を容易に得ることができる。したがって、例えば炭化珪素焼結体を真空装置用発熱体として使用する場合にも、従来のホウ素、炭素などの焼結助剤を用いた炭化珪素焼結体と異なり、前記焼結助剤成分が発熱体表面から揮発して汚染源となることはない。しかし、炭化珪素焼結体の使用目的如何によっては、前記ホウ素、炭素などの焼結助剤を必要に応じて添加しても支障はない。また、前記SiC超微粉末は分散性が良好であり、均一な分散組成が容易に得られるので、この比抵抗制御方法を工業化に適応させることが容易である。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

(実施例1~14, 比較例1~4) 原料ガスとしてSiH₄とC₂H₄とを用い、反応系の圧力を0.08Torrに制御した高周波により励起されたアルゴン熱プラズマ中で、プラズマCVD法により気相合成したSiC超微粉末、 α -SiC粉末および β -SiC粉末を表1に示した比率で混合してなるSiC混合粉末を、メタノールなどの溶媒中でボールミルにより混合してスラリーとした。ついで、このスラリーを噴霧乾燥させて造粒粉をつくり、この造粒粉を一軸プレス機にて、成形圧力20MPaで成形し、直径210mm、厚み12mmの円板状の成形体とした。この成形体を黒鉛製のホットプレス容器に詰め、一軸加圧40MPa、アルゴン雰囲気中1気圧、2300℃の条件下で4時間焼結して所望の比抵抗を有する炭化珪素焼結体とした。このとき用いた原料は以下のとおりである。

β -SiC超微粉末：(平均粒径0.06 μ m；

プラズマCVD法によって気相合成したもの)

β -SiC粉末：(平均粒径0.3 μ m；イビデン社製)

α -SiC粉末：(平均粒径0.3 μ m；昭和電工社製)

このようにして製造した炭化珪素焼結体の比抵抗値を四探針法により測定し、あわせて焼結密度、4点曲げ強度を測定した。焼結密度は炭化珪素の理論密度を3.21

6g/cm³とした相対密度であり、4点曲げ強度は3×3×40mmの試料表面を600番の砥石で鏡面研磨した試験片を使用し、JIS-R1601に準じて測定

した。これらの結果をあわせて表1に示した。また、この比抵抗値と α -SiC粉末の混合量との関係を図1のグラフに示した。図1中曲線A, B, C, Dは、 β -SiC超微粉末の混合量がそれぞれ0(比較例1~4),

3(実施例7~10), 5(実施例1~6), 10(実施例11~14)重量%の場合の結果を表している。

【0014】

【表1】

	原料配合比率(重量%)			物性測定結果		
	超微粉末 ^{*1}	β -粉末 ^{*2}	α -粉末 ^{*3}	比抵抗 ^{*4}	焼結密度 ^{*5}	曲げ強度 ^{*6}
実施例1	5	90	5	7.5×10^{-3}	99.5	50
実施例2	5	83	12	1.5×10^{-2}	99.5	52
実施例3	5	80	15	4.0×10^{-2}	99.5	54
実施例4	5	75	20	8.0×10^{-1}	99.5	54
実施例5	5	65	30	1.2×10	99.5	55
実施例6	5	45	50	1.5×10	99.5	56
実施例7	3	92	5	2.0×10^{-2}	99.0	50
実施例8	3	87	10	5.0×10^{-1}	99.0	49
実施例9	3	72	25	1.5×10	99.0	50
実施例10	3	47	50	2.4×10	99.0	50
実施例11	10	85	5	1.7×10^{-3}	99.6	56
実施例12	10	75	15	8.0×10^{-3}	99.6	56
実施例13	10	65	25	4.5×10^{-1}	99.7	57
実施例14	10	40	50	5.6	99.7	59
比較例1	0	95	5	3.0	95.0	35
比較例2	0	85	15	1.1×10	95.0	39
比較例3	0	75	25	2.9×10	95.2	42
比較例4	0	50	50	4.7×10	95.2	44

*1) β -SiC超微粉末; *2) β -SiC粉末; *3) α -SiC粉末

*4) 比抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$); *5) 焼結密度(相対密度); *6) 4点曲げ強度(kgf/cm^2)

【0015】図1より、 β -SiC超微粉末を加えることにより、炭化珪素焼結体の比抵抗が低下し、この低下量は β -SiC超微粉末の含有量が多い程大きくなることが明かである。また、特に α -SiC粉末が20重量%以下である範囲において、この効果が大きく、比抵抗の制御範囲が拡大していることがわかる。この結果、 β -SiC超微粉末、 α -SiC粉末および β -SiC粉末の比率を調整することにより、約 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の広範囲において比抵抗の制御が可能となることが明かである。

【0016】また、表1より、 α -SiC粉末を望ましい20重量%以下とした実施例1~4、7、8、11、12においては、全てその比抵抗値が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低い値となっている。これに対し、 α -SiC粉末を20重量%よりも多く設定した実施例においては、実施例13(β -SiC超微粉末:10重量%; α -SiC粉末:25重量%)のみが、比抵抗値が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低い値となっている。すなわち、 α -SiC粉末の20重量%を超える場合にも、 β -SiC超微粉末の比率を増加させることによって、炭化珪素焼結体の比抵抗を低い値に制御できることがわかる。

【0017】また、 β -SiC超微粉末を混合した実施例は、全く混合しなかった比較例と比べて、いずれも焼結密度および4点曲げ強度において優れている。 β -SiC超微粉末の比率が3重量%である実施例7~10に

おいては、5重量%以上である他の実施例と比較して焼結密度がやや劣るが、比較例と比べると、焼結密度と4点曲げ強度は明かに大きく、少量の添加によっても β -SiC超微粉末によって炭化珪素焼結体の強度が高められる効果が得られることが明かである。

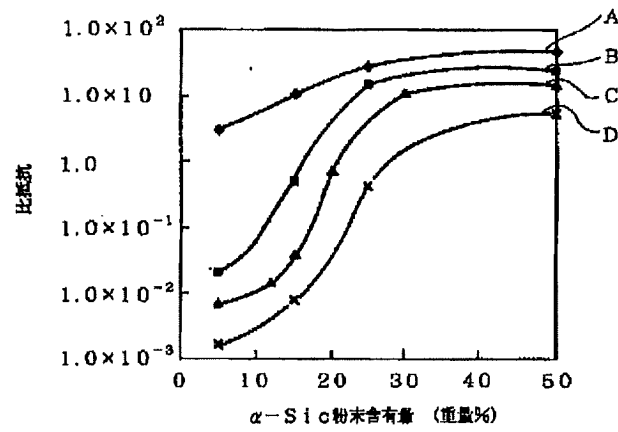
【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明においては、SiC超微粉末、 α -SiC粉末および β -SiC粉末の比率を変化させることによって、炭化珪素焼結体の比抵抗値を約 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の広範囲において制御することができる。また、前記SiC超微粉末を用いることにより、焼結助剤を添加することなく高純度かつ緻密質の炭化珪素焼結体を容易に得ることができる。したがって、例えば炭化珪素焼結体を真空装置用発熱体として使用する場合には、従来のホウ素、炭素などの焼結助剤を用いた炭化珪素焼結体と異なり、前記焼結助剤成分が発熱体表面から揮発して汚染源となることはない。また、前記SiC超微粉末は分散性が良好であり、均一な分散組成が容易に得られるので、この炭化珪素焼結体の比抵抗制御方法を工業的に行うことが容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における炭化珪素焼結体の比抵抗値と α -SiC粉末の含有量との関係を示したグラフである。

【図1】



TERMINAL STRUCTURE OF SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT

Publication number: JP10302940 (A)

Publication date: 1998-11-13

Inventor(s): TANAKA HIRONAO

Applicant(s): TOKAI KONETSU KOGYO KK

Classification:


- international: *H05B3/02; H05B3/14; H05B3/02; H05B3/14; (IPC1-7): H05B3/14; H05B3/02*

- European:

Application number: JP19970140801 19970424

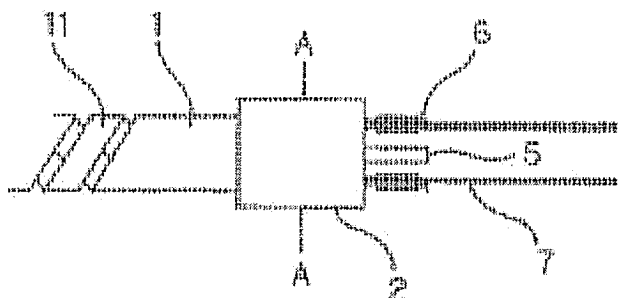
Priority number(s): JP19970140801 19970424

Also published as:

 JP3834780 (B2)

Abstract of JP 10302940 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a terminal structure of a single terminal type silicon carbide heating element available even in a temperature area (1000 deg.C) that has been unavailable before. **SOLUTION:** A material of an end part metal fixture is changed from conventional aluminum to nickel, a nickel metal fixture 6 is engaged so as to protect an end part 1 from a high temperature, thereafter nickel metalizing process is performed, and a nickel braided wire 7 is fixed to the nickel metal fixture 6. Further, a ceramic collar 2 is covered at the end part 1, a ceramic cement is filled therein, a heating element terminal part is neither oxidized nor degraded, and a terminal structure available at a higher temperature is provided.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-302940

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 B 3/14
3/02

H 0 5 B 3/14
3/02

C
A

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-140801

(22) 出願日 平成9年(1997)4月24日

(71) 出願人 000219750

東海高熱工業株式会社

東京都新宿区西新宿6丁目14番1号

(72) 発明者 田中 博直

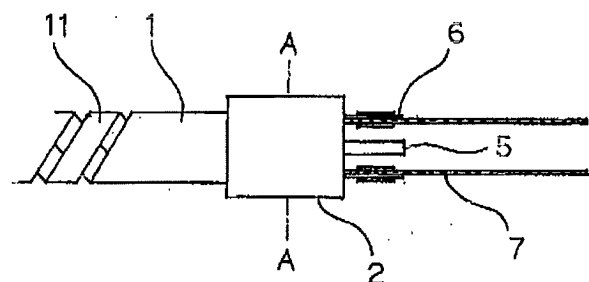
愛知県名古屋市中南区岩戸町11-6

(54) 【発明の名称】 炭化珪素発熱体の端子構造

(57) 【要約】

【課題】これまで使用不可能であった温度域(1000℃)までの使用可能な片端子型炭化珪素発熱体の端子構造の提供。

【解決手段】端部金属金具の材質を従来のアルミニウムからニッケルに変更し、端部を高温から守るように、図3に示すニッケル金属金具をはめ込み後、ニッケルメタライズ処理を行い、ニッケル編組線をニッケル金属金具に固定させた。更に、端部にセラミックカラーをかぶせ、その内部にセラミックセメントを充填し、発熱体端子部分が酸化劣化などされることなく、より高温まで使用可能な端子構造とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気炉用炭化珪素発熱体であって、該発熱体端部にニッケル金属金具をはめ込み、そのはめ込み部をニッケルメタライズ処理し、ニッケル編組線をニッケル金属金具に固定させた後、セラミックカラーをかぶせ、その内部にセラミックセメントを詰めた炭化珪素発熱体の端子構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化珪素発熱体の高温耐熱端子構造を有する発熱体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、セラミック製品や電子部品の加熱や焼成においては、精密な温度制御が容易に得られること、炉内雰囲気への悪影響が少ないこと等の理由により、電気加熱方式による抵抗炉が多く使用されている。近年では多機能な用途の増加により、セラミック製品や電子部品の加熱や焼成には、処理品に含まれる諸材料が多岐にわたり、金属原料やアルカリ原料のような反応性や浸食性に富む材料も多く使用されている。これらの処理品の加熱や焼成は、高温の処理温度の用途として、金属系発熱体よりも、むしろセラミック系の炭化珪素発熱体が多用されている。高温で使用する炭化珪素発熱体は、その材質的な理由から発熱部に螺旋状の溝を切った形状となっており、その形状は一重螺旋の両端子型（図6）と、二重往復螺旋の片端子型（図7）がある。形状は、炉の構造によって、両・片何れかの端子形状を選択するが、片端子型は発熱体の交換が容易であることと、発熱体の貫通孔が少ないため、省エネルギー構造炉に適することから、該発熱体の使用炉が増加している。その端子構造は、発熱体端子部の内側にセラミック質で前記端子部の内径にほぼ等しい外径の丸棒または円筒、あるいは円筒で片端密閉形の絶縁碍子を挿着し、絶縁碍子挿着端子部の外側端をアルミニウム金属金具で締め付け、更に該アルミニウム金属金具の下部で、絶縁碍子挿着端子部の外側にセラミックカラーを締め付けバンドで締め付けて固定した構造となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年では、セラミックスの多機能な用途の増加により、製品の処理に含まれる材料が多岐にわたり、反応性や浸食性のある材料が増えている。これらの加熱、焼成等の処理については、高温での処理等で発熱体の使用条件や環境はますます厳しくなっている。しかし、従来の端子構造では、その端子部分の金属金具の材質的問題や発熱体と端子部分の固定方法について問題があり、端子の電極部分の使用温度は700℃が限界で、それ以上の温度になった場合、アルミニウム編組線の溶断や接触不良等を起こし、使用は

ほとんど不可能であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、片端子型炭化珪素発熱体を使用する場合の端子構造として、端部を高温から守るように、発熱体端部にニッケル金属金具をはめ込ませた後、そのはめ込み部をニッケルメタライズ処理し、ニッケル編組線をニッケル金属金具に固定させた。更に端部にセラミックカラーをかぶせ、その内部にセラミックセメントを充填し、発熱体端子部分が酸化劣化などされることなく、より高温まで使用可能な端子構造とした。

【0005】

【発明の実施の形態】更に、本発明を説明する。従来の端子部の金属金具は、材質としてアルミニウムを使用しているため、その材質的性質（アルミニウムの融点：660.4℃、線膨張率： $0.237 \times 10^{-4} \text{ K}$ ）により、使用温度は700℃以下が限界であった。しかし近年は処理物の多品種化、複雑化により、処理温度は高温になってきている。処理温度が高くなることにより発熱体の使用条件は厳しくなり、それに伴い端子部雰囲気も厳しくなり、より高温での使用が要求されている。本発明は、この問題に対し、材質をアルミニウムからニッケル（ニッケル融点：1450℃、線膨張率： $0.15 \times 10^{-4} \text{ K}$ ）に変更し、ニッケル金属金具を検討し、端子部を高温から保護し、かつ固定させる方法として、端部とニッケル金属金具をはめ込み後、ニッケルメタライズ処理を行い、セラミックカラーをかぶせ、内部にセラミックセメントを充填して、発熱体端子部分の保護を行い、高温まで使用可能な端子構造とした。

【0006】

【実施例】本発明を実施例により説明する。図4および図5に従来の端子構造を示す。また、図1および図2に本発明の高温域まで使用可能な端子構造を示し、図3に取り付けの際、使用したニッケル金属金具を示す。

〔実施例1～3〕金属金具の材質をアルミニウムからニッケルに変更し、ニッケル編組線および図3に示したニッケル金属金具を端部にはめ込み、ニッケルメタライズ処理を行い、更に端部にセラミックカラーをかぶせ、内部にセラミックセメントを充填した高温域まで使用可能な端子構造としたものを酸化テスト用のサンプルとした。

〔比較例1～3〕図4および図5に示した従来の端子構造のものを、比較用のサンプルとした。表1に実施例1～3とその比較例1～3の温度700～1000℃のときの酸化テスト後の抵抗増加率（ ΔR ）を示す。

【0007】

【表1】

例・No.	温度 (°C)	抵抗増加率 ΔR (%)	テスト後の状態
実施例1	700	<1.0%	目視にて良好
実施例2	800	<1.0%	〃
実施例3	1000	<1.0%	〃
比較例1	700	38.0%	アルミニウム部の溶融が見られる
比較例2	800	測定不可	アルミニウム編組線等の溶断が発生
比較例3	1000	測定不可	アルミニウムでは不可

※各温度で40h酸化処理後、抵抗値測定。

この表の結果から、本発明の端子構造を使用した発熱体については、比較例のサンプルに比較して、良好な状態を有し、抵抗増加率も少なかった。このことにより、本発明の端子構造を使用した場合、端子部雰囲気温度が高温域（700～1000℃）でも使用可能なことを確認した。

【0008】

【発明の効果】以上、説明したように本発明によれば、端子部雰囲気温度が高温域（800～1000℃）での使用が可能となる。従って、本発明の方法を使用すれば、これまで使用不可能であった高温域での使用が可能となることから、新たな使用方法が可能となる。例えば、より炉内の奥深くに発熱体を取り付けることが可能となり、炉内温度の均一化が図れ、炉の構造も多用化に対応できる。また、端子部が高温域まで使用可能となるため、端子部の断熱構造が簡略化できる。また、接触抵抗の増加を抑えることにより、発熱体の寿命も延び、発熱体の交換などの保守作業が簡略化できる。このことにより、低コスト化や安全操業も可能となり、本発明の効果は大きく、産業界の貢献は多大なものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の炭化珪素発熱体の端子構造の一実施例を示す正面図。

【図2】図1のA-A断面図。

【図3】ニッケル金属金具の斜視図。

【図4】従来の炭化珪素発熱体の端子構造の正面図。

【図5】図4のB-B断面図。

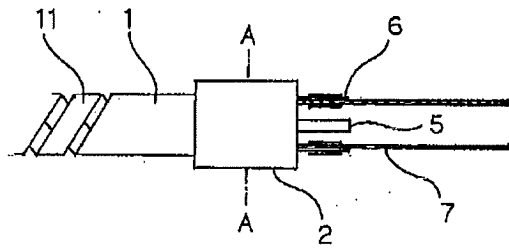
【図6】両端子型炭化珪素発熱体の外形図。

【図7】片端子型炭化珪素発熱体の外形図。

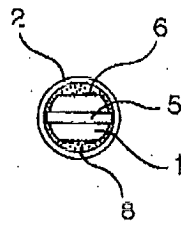
【符号の説明】

1. 端部
2. セラミックカラー
3. アルミニウム編組線
4. 内張りアルミニウム編組線
5. 絶縁板
6. ニッケル金属金具
7. ニッケル編組線
8. セラミックセメント
9. 締め付けバンド
10. アルミニウム金属金具
11. 発熱部

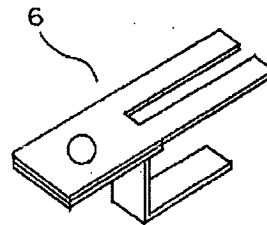
【図1】



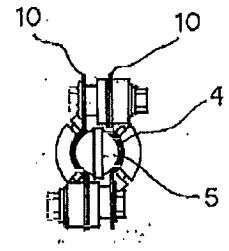
【図2】



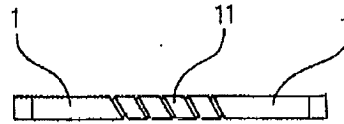
【図3】



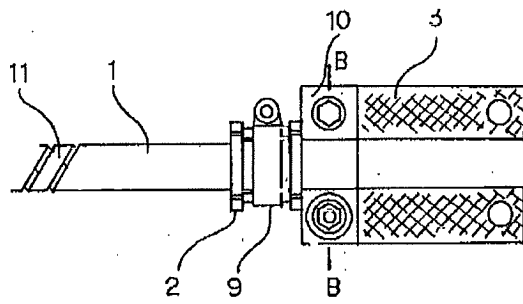
【図5】



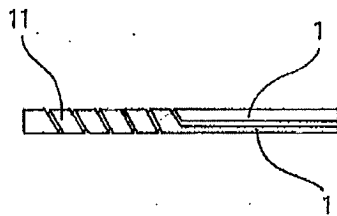
【図6】



【図4】



【図7】



SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT

Publication number: JP2000048936 (A)

Publication date: 2000-02-18

Inventor(s): TANAKA HIRONAO

Applicant(s): TOKAI KONETSU KOGYO KK

Classification:

- international: *H05B3/14; H05B3/64; H05B3/14; H05B3/62; (IPC1-7): H05B3/14; H05B3/64*

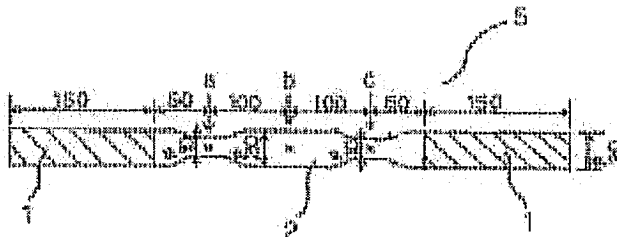
- European:

Application number: JP19980244327 19980728

Priority number(s): JP19980244327 19980728

Abstract of **JP 2000048936 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon carbide heating element that can improve the temperature distribution inside a furnace that is required for a heat treatment furnace or relax its load and can effectively heat the furnace by changing the temperature on the surface of the heating part of the heating element. **SOLUTION:** By arbitrarily varying the diameter of a heat generation part of a heating element, surface load density is varied and the surface temperature of the heat generation part 2 is changed. By reducing the diameter of the heat generating part on the terminal sides, the temperature of the terminal sides 1 is set high, so that heat loss from the terminal sides is reduced and the temperature distribution inside a furnace is improved.; On the contrary, by increasing the diameter of the heat generating part on the terminal sides 1, the temperature of the terminal sides is set low, so that metal fittings of terminal parts can be protected.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-48936

(P2000-48936A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード* (参考)

H 0 5 B 3/14
3/64

H 0 5 B 3/14
3/64

C 3 K 0 9 2

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-244327

(22) 出願日

平成10年7月28日 (1998.7.28)

(71) 出願人 000219750

東海高熱工業株式会社

東京都新宿区西新宿6丁目14番1号

(72) 発明者 田中 博直

東京都新宿区西新宿6丁目14番1号 東海
高熱工業株式会社内

Fターム(参考) 3K092 PP09 QA02 QB09 QB71 QC37

RA06 RA08 VV01 VV21 VV25

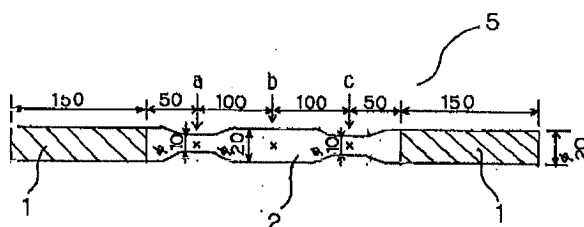
VV28 VV34

(54) 【発明の名称】 炭化けい素発熱体

(57) 【要約】

【課題】 発熱体の発熱部表面温度を変化させることによって、熱処理炉で要求される炉内温度分布を改善、あるいは負荷を軽減し、かつ効率的に加熱できる炭化けい素発熱体を提供することにある。

【解決手段】 発熱体の発熱部径を任意に変化させることで表面負荷密度を変化させ、発熱部の表面温度を変化させることを構成上の特徴とする。その特徴は、端子側の発熱部径を細くすることにより、端子側を高温として、端子側からの熱ロスを少なくし、炉内の温度分布を改善することにある。またその逆に、端子側の発熱部径を太くすることにより、端子側を低温として端子部の金具を保護することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 チューブ形状の炭化けい素発熱体であって、発熱部の径を変化させることにより発熱部の表面温度を変化させることを特徴とする炭化けい素発熱体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発熱体の発熱分布を制御したい場合に有効に使用できる。例えば穴開け加工面や管内部の熱処理を施すといった局部加熱を必要とするような場合、又は熱処理炉などの炉内温度分布を改良したい場合等、好適な温度分布で加熱することができる。又、発熱体を炉内にセットした時、端部側の温度低下を補うことが可能であったり、端子の保護が行えるなど、用途により発熱体の形状を選定できる炭化けい素発熱体に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化けい素発熱体は、従来から高温熱処理炉の熱源として広く利用されている。主たるものとしては、JIS, R7501に規定されているような棒状発熱体がある。炭化けい素発熱体の種類としては、その用途により様々な形状があり、従来の棒状発熱体の他に高温域で使用される螺旋溝のついた発熱体、U字形状発熱体、三相形状発熱体等がその代表例として挙げられる。その中で近年においては、セラミックス製品や電子部品の目覚ましい進展にともない、その熱処理技術はより精密な処理が要求されている。このことより発熱体そのものにも改良が求められ、発熱分布の制御まで要求されることが増加する傾向にある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】発熱分布を制御できる発熱体が要求される理由としては、以下のことが挙げられる。

(1) 熱処理炉などに発熱体を取り付けた際に、端子側の熱放散による温度低下があり、炉内の温度分布が悪くなる。

(2) その逆に片端子構造の発熱体(U字形状、三相形状、螺旋形状)を取り付けた際には、熱放散が原因による温度分布はある程度改善できるが、片側に端子が集中するため、そこからの熱放散により、端子部品に影響を及ぼす場合がある。

(3) 局部加熱の例では、被加熱物の熱伝導等のため加熱効率が悪く、発熱部にも過大な負荷がかかって短寿命になる場合がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、発熱部の径を任意に変化させることにより、発熱

体の表面温度を変化させることを特徴とする炭化けい素発熱体を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】従来の発熱体は、その発熱部の径は一定であるため、その端子側は温度が低くなってしまい、端子部品はその熱放散により影響をうけてしまうなどの問題点があった。それらを改善するためには、炉内の構造を変えること(断熱層を厚くし、熱ロスを少なくする、端子部品の材質検討など)で対応を行ってきたが、コストアップや作業効率の低下が生じている。しかし、近年は処理物の多品種化、複雑化により処理温度は高温になり、炉内の温度分布も精度の高いものが要求されている。本発明は、この問題に対し、発熱体の発熱部径を任意に変化させることで径を小さくするほど表面負荷密度(単位表面積当たりの電力)が高くなって温度が上昇し、また径が大きくなるほど表面負荷密度(単位面積当たりの電力)が低くなって、温度が下がることになる訳である。

【0006】

【実施例】本発明を実施例により説明する。図1、図2に本発明の発熱部の径を変化させた発熱体形状例を示す。また図3に従来の発熱部の径が一定の発熱体形状例を示す。

【0007】

【実施例1】鋳込み成形により、炭化けい素粉末を発熱部の外径部分を任意に変化させて成形し、これを非酸化雰囲気中、2500℃で0.5時間焼成して棒状発熱体を作製し、これを試験のサンプルとした。その形状を図1に示す。図1の発熱体は、発熱部(φ20mm)の端部側の径を細く(φ10mm)して、端部側の表面温度を高くする場合の形状で、温度分布を改善する目的のものである。

【0008】

【実施例2】実施例1と同様な方法で棒状発熱体を作製し、これを試験のサンプルとした。その形状を図2に示す。図2の発熱体は、発熱部(φ20mm)の端部側の径を太く(φ30mm)して、端部側の表面温度を低くする場合の形状で、端子を保護する目的のものである。

【0009】

【比較例】従来の発熱部の径が一定(φ20mm)の場合の形状を比較用サンプルとし、その形状を図3に示す。表1に実施例1とその比較例を使用した場合の炉内温度1400℃での温度分布測定結果を示す。図4に炉内温度分布測定方法と測定点を示す。

【0010】

【表1】

	測定点					温度差
	d	e	f	g	h	Δt
実施例 1	1398℃	1402℃	1402℃	1403℃	1397℃	6℃
比較例	1320℃	1380℃	1403℃	1378℃	1317℃	86℃

表1の結果から、本発明の発熱体はその目的により、発熱部の表面温度を変化させることが可能となり、精度よく被加熱物を加熱処理できることが確認された。また、発熱体形状が径20×発熱部長300×端部長150mmのものの実施例2と比較例で作成したものを、図4で示すバッチ炉で、1300℃昇温後、室温までの冷却を1サイクルとしたサイクルテストを実施した結果、比較例の従来品は約200回で端子部の焼き付きをおこしたが、実施例2の本発明品は500回使用後も問題なく使用できることが確認された。表2に炉内温度1000℃での発熱体表面温度を示す。

【0011】

【表2】

	測定点		
	a	b	c
実施例 1	1101℃	1000℃	1100℃
実施例 2	900℃	1000℃	902℃
比較例	997℃	1000℃	998℃

【0012】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば炉内

温度分布を改善しようとする目的に応じて発熱体の表面温度を変化させることが可能となる。加熱時の温度分布の改善ばかりではなく、発熱体のみの表面温度を変化させることができることから、加熱装置構造の簡素化を図ることも可能となるため、産業上の効果は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発熱部の端部側の径を細くして、端部側の表面温度を高くする場合の形状図。

【図2】本発明の発熱部の端部側の径を太くして、端部側の表面温度を低くする場合の形状図。

【図3】従来の発熱部の径が一定の場合の形状図。

【図4】炉内温度分布測定方法と測定点を示す図。

【符号の説明】

a～c：発熱体表面温度測定点

d～h：炉内温度分布測定点

1. 端部

2. 発熱部

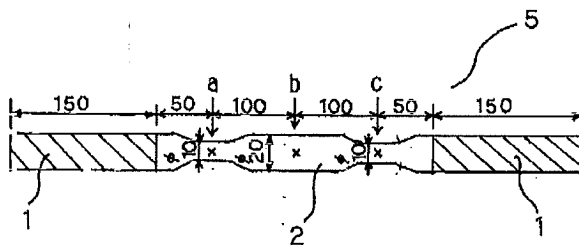
3. バッチ炉

4. 熱電対

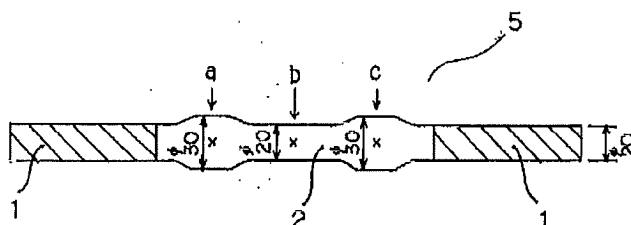
5. 発熱体

6. 断熱材

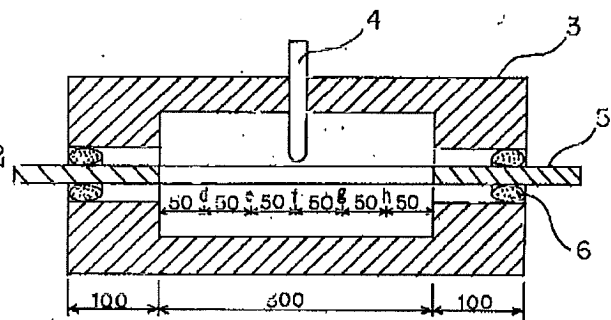
【図1】



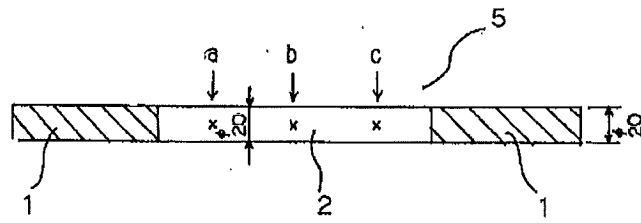
【図2】



【図4】



【図3】



HIGH PURITY SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

Publication number: JP2002338366 (A)

Publication date: 2002-11-27

Inventor(s): SHIMOYAMA NOBUYOSHI

Applicant(s): TOKAI KONETSU KOGYO KK

Classification:

- international: *H05B3/14; C04B35/565; C04B35/626; H05B3/14; C04B35/565; C04B35/626; (IPC1-7): C04B35/626; C04B35/565; H05B3/14*

- European:

Application number: JP20010150844 20010521

Priority number(s): JP20010150844 20010521

Abstract of JP 2002338366 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high purity silicon carbide heating element having non-staining property and useful as heaters of various devices used in the semiconductor field or the like, required to be strictly kept free from contamination, and a method of producing the same. **SOLUTION:** The high purity silicon carbide heating element is formed from a silicon carbide sintered compact which is produced by mixing 60 to 80 wt.% high purity α -type silicon carbide powder A having an average particle diameter of $\leq 100 \mu\text{m}$ and containing Fe in an amount of $\leq 10 \text{ ppm}$, 10 to 20 wt.% high purity α -type silicon carbide powder B having an average particle diameter of $\leq 2 \mu\text{m}$ and containing Fe in an amount of $\leq 30 \text{ ppm}$, and 10 to 20 wt.% α -type silicon carbide powder C having an average particle diameter of $\leq 1 \mu\text{m}$ and containing Fe in an amount of $\leq 200 \text{ ppm}$ to obtain a silicon carbide mixed powder, then adding water to the silicon carbide mixed powder, kneading, slip casting the resulting slurry to obtain a formed body, firing the formed body under a non-oxidizing atmosphere at 1,800 to 2,200 deg.C, and subjecting the sintered compact to acid treatment to dissolve and remove impurities. It is preferable that the silicon carbide sintered compact contains Fe in an amount of $\leq 10 \text{ ppm}$, and has physical properties that the electrical specific resistance at room temperature is $\leq 0.1 \Omega\cdot\text{cm}$ and the density is $\geq 2.5 \text{ g/cm}^3$.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338366

(P2002-338366A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002.11.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 4 B	35/626	H 0 5 B 3/14	C 3 K 0 9 2
	35/565	C 0 4 B 35/56	1 0 1 P 4 G 0 0 1
H 0 5 B	3/14		1 0 1 X
			1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-150844(P2001-150844)	(71) 出願人	000219750 東海高熱工業株式会社 東京都新宿区西新宿 6 丁目14番 1 号
(22) 出願日	平成13年 5 月21日 (2001. 5. 21)	(72) 発明者	下山 暢善 東京都新宿区西新宿六丁目14番1号 東海 高熱工業株式会社内
		(74) 代理人	100071663 弁理士 福田 保夫 (外 1 名)
		F ターム (参考)	3K092 PP20 QB09 4G001 BA22 BA71 BB22 BB71 BC13 BC52 BC54 BC71 BD01 BD23 BE02 BE22

(54) 【発明の名称】 高純度炭化珪素発熱体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 汚染を嫌う半導体分野などで使用される各種装置のヒータとして有用な、非汚染性の高純度炭化珪素発熱体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 平均粒子径100 μm 以下、Fe含有量10ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを60~80重量%、平均粒子径2 μm 以下、Fe含有量30ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを10~20重量%、平均粒子径1 μm 以下、Fe含有量200ppm以下の α 型炭化珪素粉末Cを10~20重量%の割合で混合した炭化珪素混合粉末に水を加えて混練し、調製したスラリーを鋳込み成形して得られた成形体を非酸化性雰囲気中1800~2200°Cの温度で焼成し、次いで焼結体を酸処理して不純物を溶解除去して得られた炭化珪素焼結体からなることを特徴とする高純度炭化珪素発熱体およびその製造方法。炭化珪素焼結体はFe含有量が10ppm 以下、室温での電気比抵抗が0.1 Ωcm 以下、密度が2.5g/cm³以上の物性を有していることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 10ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを $60\sim 80$ 重量%、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 30ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを $10\sim 20$ 重量%、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 200ppm 以下の α 型炭化珪素粉末Cを $10\sim 20$ 重量%、の割合で混合した炭化珪素混合粉末に水を加えて混練し、調製したスラリーを鋳込み成形して得られた成形体を非酸化性雰囲気中 $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、次いで焼結体を酸処理して不純物を溶解除去して得られた炭化珪素焼結体からなることを特徴とする高純度炭化珪素発熱体。

【請求項2】 炭化珪素焼結体が、Fe含有量 10ppm 以下、室温における電気比抵抗 $0.1\Omega\text{cm}$ 以下、密度 2.5g/cm^3 以上の物性を有する、請求項1記載の高純度炭化珪素発熱体。

【請求項3】 平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 10ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを $60\sim 80$ 重量%、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 30ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを $10\sim 20$ 重量%、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 200ppm 以下の α 型炭化珪素粉末Cを $10\sim 20$ 重量%、の割合で混合した炭化珪素混合粉末に水を加えて混練し、調製したスラリーを鋳込み成形して得られた成形体を非酸化性雰囲気中 $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、次いで焼結体を酸処理して不純物を溶解除去することを特徴とする高純度炭化珪素発熱体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば汚染を嫌う半導体分野などで使用される各種装置のヒータとして有用な、非汚染性の高純度炭化珪素発熱体に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化珪素焼結体は耐熱性、耐熱衝撃性、耐蝕性、高温強度特性などに優れており、また抵抗値が発熱体に適した値を有しているため、従来から高温用の抵抗発熱体として広く使用されている。

【0003】炭化珪素焼結体はSiC粉末を原料として、焼結助剤やバインダーを加えて混練し、混練物を押出し成形する方法やSiC粉末を水などの溶媒中に分散させたスラリーを石膏型などの吸水性の材料で作製した成型型に注入して成形する方法により作製した成形体を焼結する再結晶化法、あるいは、SiC粉末と炭素の混合粉末を成形し、成形体に高温で溶融した金属Siを熱処理して含浸させ、炭素とSiの固相-液相反応により生成したSiCの二次粒子によりSiC粉末を結合させる反応焼結法、などにより製造されている。

【0004】炭化珪素発熱体は、これらの方法により製造したロッド状、パイプ状、シート状などの所望形状の炭化珪素焼結体から形成されるが、反応焼結法により製

造される炭化珪素発熱体は成形体の形状が制約され、大型、複雑形状の発熱体の製造が困難である。一方、再結晶化法による炭化珪素焼結体は組織の緻密性に欠ける難点があり、発熱体として長期に亘って安定に使用することができないという欠点がある。

【0005】そこで、この欠点を解消するために、例えば特公昭59-23072号公報には再結晶炭化珪素体の表面にCVD法により、厚さ 10μ 以上の緻密質炭化珪素膜を形成した炭化珪素発熱体が提案されている。また、特開平4-248285号公報には再結晶質の炭化珪素体を減圧系内に保持し、加熱しながらハロゲン化有機珪素化合物を間欠的に供給して還元熱分解反応させるパルスCVI法により組織空孔および表面に緻密なアモルファスSiCを析出沈着させる炭化珪素発熱体の製造方法が開示されている。

【0006】しかしながら、これらの発熱体は汚染を嫌う半導体分野での使用を意図したものではないために、炭化珪素発熱体自身に含まれる不純物、例えばFeなどの金属不純物含有量が多く、緻密質炭化珪素膜に亀裂が発生したり、剥離が生じたりした場合には不純物の揮散により加熱装置内が汚染され、半導体製品に品質上のトラブルを発生させる大きな問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本出願人は、半導体製造用の各種ヒータとして好適な、非汚染性の高純度炭化珪素発熱体として、Fe含有量が 10ppm 以下、室温での電気比抵抗が $0.1\Omega\text{cm}$ 以下の多孔質炭化珪素を母材とし、その表面にCVD法による厚さ $60\sim 200\mu\text{m}$ の炭化珪素被膜が形成されてなる高純度炭化珪素発熱体、および粒子径範囲が $10\mu\text{m}$ 以下の炭化珪素粉末と水との混合スラリーを所定形状に成形し、成形体を温度 $800\sim 1300^\circ\text{C}$ のHClガス中に所定時間保持したのち非酸化性雰囲気下 $1800\sim 2000^\circ\text{C}$ の温度で加熱焼成し、次いで焼成体を酸処理して不純物を溶解除去して得られたFe含有量が 10ppm 以下、室温での電気比抵抗が $0.1\Omega\text{cm}$ 以下の多孔質炭化珪素を母材とし、その表面にCVD法により $60\sim 200\mu\text{m}$ の炭化珪素被膜を形成する高純度炭化珪素発熱体の製造方法（特開平10-287472号公報）を開発、提案した。

【0008】しかしながら、CVD法（CVI法）による炭化珪素被膜の形成は被膜生成能率が低いという難点がある。そこで、本発明者は、非汚染性の高純度炭化珪素発熱体の開発について更に研究を進めた結果、被膜生成能率の低いCVD法による炭化珪素被膜を形成することなく、組織構造が緻密で、高純度の炭化珪素発熱体の開発に成功した。すなわち、本発明の目的は、半導体分野などで使用される各種装置のヒータとして有用な、非汚染性の高純度炭化珪素発熱体およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明による高純度炭化珪素発熱体は、平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 10ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを $60\sim 80$ 重量%、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 30ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを $10\sim 20$ 重量%、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 200ppm 以下の α 型炭化珪素粉末Cを $10\sim 20$ 重量%、の割合で混合した炭化珪素混合粉末に水を加えて混練し、調製したスラリーを鋳込み成形して得られた成形体を非酸化性雰囲気中 $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、次いで焼結体を酸処理して不純物を溶解除去して得られた炭化珪素焼結体からなることを構成上の特徴とする。

【0010】なお、炭化珪素焼結体は、Fe含有量が 10ppm 以下、室温における電気比抵抗が $0.1\Omega\text{cm}$ 以下、密度が 2.5g/cm^3 以上の物性を有するものであることが好ましい。

【0011】また、本発明の高純度炭化珪素発熱体の製造方法は、平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 10ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを $60\sim 80$ 重量%、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 30ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを $10\sim 20$ 重量%、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 200ppm 以下の α 型炭化珪素粉末Cを $10\sim 20$ 重量%、の割合で混合した炭化珪素混合粉末に水を加えて混練し、調製したスラリーを鋳込み成形して得られた成形体を非酸化性雰囲気中 $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、次いで焼結体を酸処理して不純物を溶解除去することを構成上の特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の高純度炭化珪素発熱体は、粒度調整した平均粒子径の異なる炭化珪素粉末を用い、その金属不純物としてのFe含有量および混合割合を特定範囲に調整した原料炭化珪素粉末を用いてスラリー化し、スラリーを鋳込み成形した成形体を焼成し、得られた焼結体を酸処理して不純物を溶解除去して得られた再結晶質の炭化珪素焼結体からなるものである。

【0013】すなわち、本発明の高純度炭化珪素発熱体は、原料炭化珪素粉末として平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 10ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを $60\sim 80$ 重量%、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 30ppm 以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを $10\sim 20$ 重量%、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 200ppm 以下の α 型炭化珪素粉末Cを $10\sim 20$ 重量%、の割合で混合した炭化珪素混合粉末が用いられる。

【0014】このような粒度特性の異なる炭化珪素粉末を使用するのは、焼結体の密度を高位に保持するためであり、例えば平均粒子径が $100\mu\text{m}$ を越えるものを使用した場合には焼結体の密度を 2.5g/cm^3 以上に保持

することが困難となる。そこで、本発明は平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下、 $2\mu\text{m}$ 以下、および、 $1\mu\text{m}$ 以下の3種類の炭化珪素粉末を混合したものが用いられる。

【0015】一方、高純度 α 型炭化珪素粉末は高価であり、特に粒度が細かく、例えば平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下、粒子径範囲が $6\mu\text{m}$ 以下の微細な高純度 α 型炭化珪素粉末では極めて高価格となるため、製造コストが増大し、不利になる。そこで、本発明は微細な原料炭化珪素粉末として価格が安く、入手が容易な通常の市販品を使用し、高価な高純度 α 型炭化珪素粉末には粒子径の大きな炭化珪素粉末が用いられる。

【0016】すなわち、高純度 α 型炭化珪素粉末として、平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 10ppm 以下の炭化珪素粉末Aと平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 30ppm 以下の炭化珪素粉末Bの2種類の炭化珪素粉末が用いられる。一方、微細な原料炭化珪素粉末としては、安価に入手可能な平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量 200ppm 以下の α 型炭化珪素粉末Cが用いられる。なお、平均粒子径は好ましくは、高純度 α 型炭化珪素粉末Aは $80\sim 100\mu\text{m}$ 、同Bは $1\sim 3\mu\text{m}$ であり、 α 型炭化珪素粉末Cは微細な程、焼結体の密度向上に有利となる。

【0017】これらの炭化珪素粉末A、B、Cは、Aを $60\sim 80$ 重量%、Bを $10\sim 20$ 重量%、Cを $10\sim 20$ 重量%の割合で混合して作成した炭化珪素混合粉末が原料として用いられる。このような混合割合に設定するのは、原料炭化珪素粉末中のFe含有量を低く抑えるとともに焼結体の密度を高く維持するためである。

【0018】この炭化珪素混合粉末は水と混合されて、充分に混練してスラリー化する。スラリーの調製は、成形型に注入し、鋳込み成形に好ましい適宜な粘度となるように炭化珪素混合粉末と水との量比が調節される。スラリーは、鋳込み成形により所望形状に成形したのち、成形体を不活性ガス、窒素ガスあるいは真空中などの非酸化性雰囲気中 $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度に所定時間、加熱保持して焼成される。焼成温度が 1800°C 未満では焼結が充分に行われず、焼結体の強度が低くなり発熱体として耐久性が不十分となり、一方焼成温度が 2200°C を越えると炭化珪素の分解が生じるためである。

【0019】次いで、焼結体を適宜濃度のフッ酸、硝酸あるいは塩酸などの溶液中に浸漬して、不純物が溶解除去される。この酸処理によりFeをはじめとする各種金属不純物が溶解除去されて、高純度の炭化珪素焼結体からなる発熱体を得られる。

【0020】本発明の高純度炭化珪素発熱体は、その物性としてFe含有量が 10ppm 以下、室温における電気比抵抗が $0.1\Omega\text{cm}$ 以下、密度が 2.5g/cm^3 以上の物性を備えていることが好ましい。

【0021】半導体分野などの各種装置に使用される発

熱体には、高純度で、装置内を汚染しない非汚染性が必要であり、特に金属不純物による汚染は、半導体の製品性能に重大な影響を与えることになる。そこで、炭化珪素焼結体の原料であるSiC粉末中に含まれる最も多い金属不純物であるFe不純物の含有量を低減化することにより、少なくとも炭化珪素焼結体中のFe含有量を10ppm以下とすることが好ましい。Fe含有量が10ppmを越えると、発熱体として使用時に熔融、気化したFeによる装置内の汚染が問題となるためである。

【0022】また、本発明の高純度炭化珪素発熱体は、発熱体としての必要な発熱特性を保持するために室温における電気比抵抗が $0.1\Omega\text{cm}$ 以下であり、また発熱体としての耐久寿命を確保するためにその密度が 2.5g/cm^3 以上であることが好ましい。

【0023】このように本発明の高純度炭化珪素発熱体は、平均粒子径およびFe含有量の異なる2種類の高純度 α 型炭化珪素粉末A、Bと、微細な α 型炭化珪素粉末Cとを所定の割合で混合した炭化珪素混合粉末を原料として、鋳込み成形し、成形体を焼成し、更に酸処理して不純物を溶解除去して得られた炭化珪素焼結体から構成されており、好ましくはFe含有量が10ppm以下、室温における電気比抵抗が $0.1\Omega\text{cm}$ 以下、密度が 2.5g/cm^3 以上の物性を備えており、半導体分野などで好適に使用される非汚染性の高純度炭化珪素発熱体およびその製造方法が提供される。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。

【0025】実施例1

平均粒子径 $96\mu\text{m}$ 、Fe含有量10ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを70重量%、平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$ 、Fe含有量26ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを20重量%、平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ 、Fe含有量160ppmの市販の α 型炭化珪素粉末Cを10重量%、の割合で混合した原料炭化珪素混合粉末100重量部に純水20重量部を加えて、ボールミルで18時間混練してスラリーを調製した。このスラリーを石膏型に流し込み、鋳込み成形したのち離型、乾燥して、外径20mm、内径10mm、高さ200mmの円筒状成形体を作製した。この成形体を窒素ガス雰囲気中2000℃の温度に加熱して焼成した。得られた焼結体をフッ酸/硝酸の混酸溶液に18時間浸漬して酸処理したのち、純水で充分に洗浄、乾燥して炭化珪素焼結体を製造した。

【0026】実施例2

平均粒子径 $96\mu\text{m}$ 、Fe含有量10ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを70重量%、平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$ 、Fe含有量26ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを10重量%、平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ 、Fe含有量160ppmの市販の α 型炭化珪素粉末Cを20重量%、の割合で混合した原料炭化珪素混合粉末を用いた他

は、全て実施例1と同じ方法によりスラリーの調製、鋳込み成形、焼成、および酸処理を行って、炭化珪素焼結体を製造した。

【0027】比較例1

平均粒子径 $96\mu\text{m}$ 、Fe含有量10ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを50重量%、平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$ 、Fe含有量26ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを50重量%、の割合で混合した原料炭化珪素混合粉末を用いた他は、全て実施例1と同じ方法によりスラリーの調製、鋳込み成形、焼成、および酸処理を行って、炭化珪素焼結体を製造した。

【0028】比較例2

平均粒子径 $96\mu\text{m}$ 、Fe含有量10ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを60重量%、平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$ 、Fe含有量26ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを40重量%、の割合で混合した原料炭化珪素混合粉末を用いた他は、全て実施例1と同じ方法によりスラリーの調製、鋳込み成形、焼成、および酸処理を行って、炭化珪素焼結体を製造した。

【0029】比較例3

平均粒子径 $96\mu\text{m}$ 、Fe含有量10ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを70重量%、平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$ 、Fe含有量26ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを30重量%、の割合で混合した原料炭化珪素混合粉末を用いた他は、全て実施例1と同じ方法によりスラリーの調製、鋳込み成形、焼成、および酸処理を行って、炭化珪素焼結体を製造した。

【0030】比較例4

平均粒子径 $96\mu\text{m}$ 、Fe含有量10ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを80重量%、平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$ 、Fe含有量26ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを20重量%、の割合で混合した原料炭化珪素混合粉末を用いた他は、全て実施例1と同じ方法によりスラリーの調製、鋳込み成形、焼成、および酸処理を行って、炭化珪素焼結体を製造した。

【0031】比較例5

平均粒子径 $96\mu\text{m}$ 、Fe含有量10ppmの市販の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを70重量%、平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ 、Fe含有量160ppmの市販の α 型炭化珪素粉末Cを30重量%、の割合で混合した原料炭化珪素混合粉末を用いた他は、全て実施例1と同じ方法によりスラリーの調製、鋳込み成形、焼成、および酸処理を行って、炭化珪素焼結体を製造した。

【0032】比較例6

酸処理を施さない他は、全て実施例1と同じ方法により炭化珪素焼結体を製造した。

【0033】このようにして製造した炭化珪素焼結体について、Fe含有量、室温における電気比抵抗、および密度を測定した。得られた結果を、製造条件と対比して、表1に示した。

【0034】

【表1】

例No.	原料炭化珪素混合粉末 (重量%)			酸処理の有無	炭化珪素焼結体		
	A*1	B*2	C*3		Fe含有量 (ppm)	電気比抵抗 (Ωcm)	密度 (g/cm^3)
実施例1	70	20	10	有	9	0.045	2.53
実施例2	70	10	20	有	10	0.046	2.55
比較例1	50	50	—	有	9	0.042	2.27
比較例2	60	40	—	有	8	0.043	2.33
比較例3	70	30	—	有	9	0.043	2.38
比較例4	80	20	—	有	7	0.045	2.40
比較例5	70	—	30	有	27	0.048	2.55
比較例6	70	20	10	無	30	0.045	2.64

表注；

*1 平均粒子径 $96\mu\text{m}$ 、Fe含有量10ppmの高純度 α 型炭化珪素粉末*2 平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$ 、Fe含有量26ppmの高純度 α 型炭化珪素粉末*3 平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ 、Fe含有量160ppmの α 型炭化珪素粉末

【0035】表1の結果から、平均粒子径 $96\mu\text{m}$ 、Fe含有量10ppmの高純度 α 型炭化珪素粉末Aを70重量%に、平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$ 、Fe含有量26ppmの高純度 α 型炭化珪素粉末Bを20重量%、平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ 、Fe含有量160ppmの α 型炭化珪素粉末Cを10重量%、あるいは、高純度 α 型炭化珪素粉末Bを10重量%、 α 型炭化珪素粉末Cを20重量%、の割合で混合した炭化珪素混合粉末を原料として用いてスラリーを調製し、鋳込み成形した成形体を窒素ガス雰囲気中で 2000°C の温度で焼成し、更に酸処理を施した実施例1、2の炭化珪素焼結体はFe含有量、室温における電気比抵抗、密度などの物性が高純度発熱体として好ましい物性を備えていることが判る。

【0036】これに対して、微細な α 型炭化珪素粉末Cを配合しない炭化珪素混合粉末を原料として用いた比較例1～4では焼結体の密度が低く、また、高純度 α 型炭化珪素粉末Bを配合せず、微細な α 型炭化珪素粉末Cを30重量%配合した炭化珪素混合粉末を原料として用いた比較例5では焼結体の密度は高くなるが、Fe含有量が多くなることが認められる。なお、実施例1と比較例

6との対比から、酸処理を施さない比較例6では焼結体のFe含有量が多くなることが認められる。

【0037】

【発明の効果】以上のとおり、平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量10ppm以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Aを60～80重量%、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量30ppm以下の高純度 α 型炭化珪素粉末Bを10～20重量%、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下、Fe含有量200ppm以下の α 型炭化珪素粉末Cを10～20重量%、の割合で混合した炭化珪素混合粉末を原料として用い、この原料に水を加えて混練し、調製したスラリーを鋳込み成形して得られた成形体を、非酸化性雰囲気中で $1800\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、次いで焼結体を酸処理して不純物を溶解除去して得られた炭化珪素焼結体からなる本発明の高純度炭化珪素発熱体およびその製造方法によれば、例えば、Fe含有量が10ppm以下、室温における電気比抵抗が $0.1\Omega\text{cm}$ 以下、密度が 2.5g/cm^3 以上の物性を有しており、例えば汚染を嫌う半導体分野などで使用される各種装置の高純度炭化珪素発熱体およびその製造方法として極めて有用である。

REACTIVE SINTERED SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT

Publication number: JP2003073168 (A)

Publication date: 2003-03-12

Inventor(s): KUDO SHIGERU; KITAHAMA HIROAKI

Applicant(s): TOKAI KONETSU KOGYO KK

Classification:

- international: *C04B35/573; C04B35/565; C04B35/565*; (IPC1-7): C04B35/573;
C04B35/565

- European:

Application number: JP20010261043 20010830

Priority number(s): JP20010261043 20010830

Abstract of **JP 2003073168 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively provide a heating element which is composed of a high density and high strength reactive sintered silicon carbide compact high in reliability, and capable of accurately controlling even in a low temperature region by lowering a negative temperature dependency of electric resistance at ≤ 500 deg.C.

SOLUTION: The reactive sintered silicon carbide heating element is manufactured as follows. The sintered compact is $\geq 80\%$ in relative density, ≥ 50 MPa in bending strength and a N type semiconductor containing nitrogen. Crystal type 3C of silicon carbide occupies $\geq 40\%$ to whole compact part, ≥ 50 MPa in bending strength, $\leq -0.1\%$ /deg.C in resistance temperature coefficient.; Mixed powder of β -SiC powder of 30-80 wt.% and carbon powder of 20-70 wt.% is molded fired at the temperature of 1400-2000 deg.C and then after being buried in Si powder, the remaining Si is removed by heat processing.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-73168
(P2003-73168A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 4 B 35/573		C 0 4 B 35/56	1 0 1 V 4 G 0 0 1
35/565			1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-261043 (P2001-261043)

(22) 出願日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

(71) 出願人 000219750

東海高熱工業株式会社

東京都新宿区西新宿6丁目14番1号

(72) 発明者 工藤 茂

東京都新宿区西新宿6丁目14番1号 東海
高熱工業株式会社内

(72) 発明者 北浜 裕章

東京都新宿区西新宿6丁目14番1号 東海
高熱工業株式会社内

(74) 代理人 100067541

弁理士 岸田 正行 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応焼結炭化珪素発熱体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高密度及び高強度の反応焼結炭化珪素焼結体からなり、500℃以下での電気抵抗の温度依存性である負特性を軽減させることによって、低温領域でも精密な制御を可能にするため、信頼性が高く高強度の発熱体を、安価に提供する。

【解決手段】 相対密度80%以上、曲げ強度が50 MPa以上の反応焼結炭化珪素焼結体において、窒素を含有するN型半導体であって、炭化珪素の結晶形である3C型が全体の40%以上であり、曲げ強度が50 MPa以上、室温から500℃の抵抗温度係数が-0.1%/℃以上とする。窒素含有量0.1%以上かつ平均粒子径が5μm以上のβ-SiC粉末30~80重量%と炭素粉末20~70重量%からなる混合粉末を成形した後、Si粉末に埋設して1400~2000℃の温度にて焼成し、その後熱処理により残留するSiを除去させることにより製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対密度80%以上の炭化珪素材質において、窒素を含有するN型半導体であって、炭化珪素の結晶形である3C型が全体の40%以上であり、曲げ強度が50MPa以上、室温から500℃の抵抗温度係数が $-0.1\%/^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とする反応焼結炭化珪素発熱体。

【請求項2】 窒素含有量0.1%以上かつ平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の $\beta\text{-SiC}$ 粉末30~80重量%と炭素粉末20~70重量%からなる混合粉末を成形した後、Si粉末に埋設して1400~2000℃の温度にて焼成し、その後熱処理により残留するSiを除去させることを特徴とする請求項1記載の反応焼結炭化珪素発熱体の製造方法。

【請求項3】 上記 $\beta\text{-SiC}$ 粉末において、コークスとシリカを反応させるシリカ還元法により製造し、未反応の炭素が20~70重量%含むものを混合粉末とすることを特徴とする請求項2記載の炭化珪素発熱体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温の工業加熱炉に用いられる炭化珪素質の電気抵抗発熱体に係り、詳しくは常温から約500℃の温度域における電気抵抗の温度依存性として、負特性が小さい炭化珪素発熱体に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化珪素は、良電導性の化合物半導体であり、材質的に優れた耐熱性及び化学的安定性を具備していることから、高温電気炉用等の通電発熱体として古くから利用されている。

【0003】一般に炭化珪素発熱体は、通電発熱による温度上昇に伴って比抵抗が急激に低下し、約500℃付近を極小として上昇に転じて最高使用可能の温度域まで持続するといった抵抗変動を示す傾向がある。この理由は、炭化珪素は半導体であるため不純物準位から伝導帯へ励起できる伝導電子の数が温度上昇に伴って増大し、この挙動によって常温から約500℃までは抵抗が低下するが、約500℃以降は格子の熱振動により伝導電子の移動度が低下するため抵抗が若干上昇傾向を示すことに基づくものと解釈されている。したがって、炭化珪素発熱体を常温~約500℃の範囲にて温度制御させる場合、金属発熱体と比較して精密な温度制御を難しくさせていた。

【0004】このため、炭化珪素発熱体における抵抗の負特性を減少させる目的で従来から様々な試みが提案されており、そのひとつの方法として本出願人より特開平7-53265号及び特開平7-89764号が開示されている。炭化珪素は、本来結晶多形の材料であり、立方晶系の3C、六方晶系に属する2H、4H、6H及び

菱面体晶系の15Rなどの混在する結晶形態を呈している。上記発明は、これら炭化珪素の結晶相と抵抗の温度変化との関係について、特定量の $\beta\text{-SiC}$ 粒子（結晶形3C）を含む窒素固溶型の炭化珪素発熱体とした場合に電気抵抗の温度依存性、特に室温から500℃の負特性を効果的に減少し得ることが提案されている。これは、窒素による置換固溶したN型半導体であるのに加えて、ドナー準位が低い3C結晶形が導電経路に支配的となった場合に達成されることが明らかになっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開平7-89764号公報に開示されている炭化珪素発熱体を製造する場合、昇華再結晶法や反応焼結法、常圧焼結法のいずれかの方法が用いられる。いずれの方法においても、出発原料として $\beta\text{-SiC}$ 粉末を使用すること、炭化珪素に窒素を置換固溶させてN型半導体とするため、窒素ガス雰囲気での焼成が前提条件となる。

【0006】昇華再結晶法は、高温にて焼成することによりSiC粒子接触部分のネックを成長させて、寸法収縮を伴わない焼結を起こさせるもので、非常に安価な方法である。本方法によると、発熱体として十分耐える強度のものを得るためには、窒素ガス雰囲気中、焼成温度を約2300℃以上にしなければならず、原料炭化珪素に100% $\beta\text{-SiC}$ 原料を使用しても、約2000℃以上にて $\beta\text{-}\alpha$ 結晶間の転移が生じるため、3C型結晶形はほとんど残らないのが実情であり、負特性を軽減するには至らない。

【0007】常圧焼結法は、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒 β 相SiC粉末に、焼結助剤として例えば硼素と炭素を加えて、成形、焼成することにより、寸法収縮を伴う焼結をさせるもので、昇華再結晶法より高密度の焼結体を得られる。しかし、窒素ガス雰囲気中での焼成では高密度化し難く、Arガス雰囲気焼成により一旦緻密化させた後に窒素ガス雰囲気にて焼成するといった二段焼成が余儀なくされ、複雑なプロセスとなるのに加えて、焼結体製造用の微粒SiC原料の価格が高いため比較的が高価な方法とされている。また、本方法は、焼結により緻密化させるためには、約2100~2200℃の焼成温度が必要であり、出発原料が $\beta\text{-SiC}$ 100%であっても、 $\beta\text{-}\alpha$ 転移により、結果的に3C型SiCの比率が低くなるため、効率の悪いものであった。

【0008】反応焼結法は、SiCと炭素を所定量混合し、成形して、焼成時にSiを接触させ、炭素と反応する（ケイ化）ことによりSiC二次粒子を生成させて焼結するもので、比較的安価にて高密度のSiC焼結体を得られる方法である。ケイ化により生成するSiCは β 相比率が高いため、上記二つの方法より炭化珪素結晶形である3C型SiCの比率を高くするには適している。

【0009】しかしながら特開平7-89764号公報

に記載された炭化珪素発熱体は、500℃以下での電気抵抗の温度依存性である負特性の軽減が未だ十分でなかった。

【0010】本発明が解決しようとする課題は、500℃以下での電気抵抗の温度依存性である負特性を軽減させることによって、低温領域でも精密な制御を可能にするため、信頼性が高く高強度の発熱体を、安価に提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明による炭化珪素発熱体は、相対密度80%以上の炭化珪素材質において、窒素を0.1%含有するN型半導体であって、炭化珪素の結晶形である3C型が全体の40%以上であり、曲げ強度が50MPa以上、室温から500℃の抵抗温度係数が $-0.1\%/^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とする。

【0012】上記課題を解決するための本発明による上記炭化珪素発熱体の製造方法は、窒素含有量が0.1%以上かつ平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の $\beta\text{-SiC}$ 粉末30~80重量%と炭素粉末20~70重量%からなる混合粉末を成形した後、Si粉末に埋設して1400~2000℃の温度にて焼成し、その後熱処理により残留するSiを除去させることを特徴とする。

【0013】また、上記製造方法において、 $\beta\text{-SiC}$ 粉末がコークスとシリカを反応させるシリカ還元法により製造し、未反応の炭素が20~70重量%含むものを混合粉末とすることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】一般に工業炉に使用される発熱体は、負荷する電力をコントロールすることによって炉内温度を調節するため、その電気抵抗の温度依存性が重要となる。電気抵抗の温度依存性を示す抵抗温度係数の絶対値が小さく正特性であれば、精密な温度制御が可能となる。

【0015】炭化珪素は半導体的特性を備えており、特に室温から500℃の範囲での抵抗温度特性は典型的な負特性を示すことから、この温度範囲での精密な制御は困難とされている。負特性となる原因は炭化珪素のバンド構造から次のように考えられる。すなわち、炭化珪素のバンドギャップは2~3eVと非常に広いので、電気抵抗を通電発熱可能なレベルまで下げるには、ある種の元素を固溶させてドナーまたはアクセプター準位を形成させる必要がある。炭化珪素の抵抗温度特性は固溶させるドナーまたはアクセプター準位に依存し、ドナー準位と伝導帯またはアクセプター準位と価電子帯とのエネルギーギャップが大きいほど抵抗の温度変化は大きくなる。炭化珪素に固溶可能な元素としては硼素、窒素、アルミニウム、リンなどが挙げられるが、中でも窒素固溶により形成されたドナー準位が最も伝導帯とのエネルギーギャップが小さい。本発明の反応焼結炭化珪素発熱体

における窒素が固溶したN型半導体の性状は、抵抗の温度依存性を減少させるための前提条件となる。窒素を固溶したN型半導体は、0.03~0.1eV程度のドナー準位を示すが、その準位は炭化珪素を構成する結晶形に依存する割合が少なくない。すなわち、結晶多形毎のドナー準位は、6H型は0.066~0.1eV程度であるのに対し、3C型は0.03~0.05eVと低い値をとる。したがって、3C型結晶の比率が高いほど、抵抗温度特性の負特性が軽減することになるため、本発明では出発原料として $\beta\text{-SiC}$ 粉末を使用し、更には焼結体において、3C型結晶を40%以上残すことにより、導電パスを十分確保し、3C型結晶の電気特性支配的となる。

【0016】強度については、セラミック発熱体として重要な特性であり、特に本発明のように、窒素固溶量が多く比抵抗が低い場合には、発熱体全体の抵抗値を上げるために、発熱部に螺旋状のスリットを入れることが必要となることから、なおさら高強度材質が必要となる。本発明においては、螺旋状加工を行なっても発熱体として充分耐え得ることのできる曲げ強度の限界値を究明し、この限界曲げ強度を達成するために、 $\beta\text{-SiC}$ と炭素を配合し、溶融Siを接触させて炭素をケイ化し焼結させる反応焼結法の採用や、その $\beta\text{-SiC}$ として粗粒粉末を配合することによって成形密度を向上させ、高密度化を可能とし、同時に3C型結晶比率を高くすることが可能となる。

【0017】上記観点から、本発明の炭化珪素発熱体は、出発原料として3C型結晶SiC粒子である $\beta\text{-SiC}$ 粉末を使用し、炭素粉末を混合、成形し、得られた成形体をSi粉末に埋設して焼成する。これより、SiC二次粒子を生成させて焼結させる反応焼結法を用いることにより、3C型結晶の比率を容易に高めることが可能となる。また、焼結後に寸法収縮することなく、相対密度80%以上のSiC焼結体を容易に得られる。

【0018】 $\beta\text{-SiC}$ 粉末には平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の比較的粒子の粗いものが用いられる。これは、反応焼結法は寸法収縮を伴う緻密化が起きないため、高強度とするためには成形体密度を出来るだけ高くしておく必要がある、そのためには骨材となる $\beta\text{-SiC}$ 粉末は粗粒のものを使用することが望ましいためである。また、最終的に焼結体に3C型結晶を多く残すためには、出来るだけ $\beta\text{-SiC}$ 粒子の粒度が平均粒径 $15\mu\text{m}$ 以上の大きいものを使用することが好ましい。また、 $\beta\text{-SiC}$ 粉末中の窒素含有量については、0.1%以上のものが好適に用いられる。

【0019】炭素粉末は、平均粒径1~100 μm の粒子径のものが用いられ、特に平均粒径3~15 μm の粒子径が好ましい。この $\beta\text{-SiC}$ 粉末と炭素粉末の混合比は重量比で3:8~7:2の範囲に調整することが望ましく、この範囲から外れると充分な理論成形体密度が

得られなかったり、Siと炭素が反応するケイ化の際に焼成体内部に未反応炭素を残すことになる。

【0020】上記混合粉末として、コークスとシリカを反応させてSiCを合成するシリカ還元法により製造した β -SiCであって、未反応炭素が20~70%含む原料を使用することも可能である。これら原料を使用することにより、製造工程中の混合工程を短縮できる他、炭化珪素及び炭素が均質に分散しているので、より均一な組織の焼成体が得られることになる。

【0021】次いでこれら混合物を成形する。成形手段は特に限定されず、例えば混合物に水あるいはアルコールなどの溶媒にポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの有機バインダーを溶解したバインダー液を加えて混練し、押し出し成形やプレス成形などの常用の手段により加圧成形する。この際、成形体の相対密度が理論成形密度の85~95%の範囲になるように加圧成形することが必要である。

【0022】この成形体は、Si粉末に埋設して高温にて焼成する、いわゆるケイ化処理を行ない、CとSiが反応し二次的に生成したSiCが粗粒 β -SiC粒同士を結合して焼結させる。ケイ化時の処理温度については、SiとCとが充分反応可能な1500℃以上、 β -SiCの $\beta \rightarrow \alpha$ 転移が生じない2000℃以下であり、処理雰囲気は真空中や不活性ガスである N_2 ガス及びArガスから選択可能であるが、好ましくは低温にてケイ化可能な真空及びArガスにて行なうことにより、3C型結晶比率を高くすることが可能となる。しかし、Siが融点温度付近になると、急激に炭素と反応するため、その反応熱に伴う熱膨張差により焼結体が割れる現象が多く発生する。このため、Siの融点付近の温度では昇温速度を緩やかにして、精密な温度制御が必要となり、歩留りが悪い原因となる。一方、 N_2 ガス雰囲気中では、Siの窒化反応が同時に進むため、生成した Si_3N_4 が分解する1900℃以上の処理温度が必要となるが、ケイ化反応が緩やかに進むため、ケイ化後に割れが発生することが無く、安定して焼結体が製造できる。また、 N_2 ガス中にて焼成することにより、窒素含有量が高くなり、低抵抗化することが可能となる。

【0023】上記方法にて得られた焼結体については、必ずSiが数%残存していることから、発熱体として使用するためにはSi除去処理を行なう必要がある。この処理は、高温にて熱処理することによりSiを揮散除去することが可能であり、その雰囲気及び温度については、 N_2 ガス雰囲気中であれば2100~2300℃、真空雰囲気中であれば1800~2000℃の範囲にて行なう。 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移を抑えるためには、真空雰囲気1800~2000℃での処理の方が好ましいが、 N_2 ガス中2100~2300℃で処理しても、ある程度3C比率を残すことが可能であるため、連続生産に向く N_2 ガス雰囲気熱処理も有用である。

【0024】このように本発明によれば、原料となる炭化珪素粉末として、窒素含有量0.1%以上、平均粒径5 μm 以上の β -SiC粉末を使用し、この炭化珪素粉末を炭素とSiの反応により生成した二次 β -SiCにより結合し焼結させる反応焼結法にて製造することにより、炭化珪素の結晶形である3C型が全体の40%以上となり、抵抗温度特性の負特性を改善し、室温~500℃の温度範囲で-0.1%/℃以上の抵抗温度係数を備え、更に50MPa以上の曲げ強度を有する反応焼結炭化珪素発熱体が提供することが可能となる。

【0025】

【実施例】次に本発明を実施例を用いて詳細に説明する。

実施例1

窒素含有量0.13%、平均粒子径21.5 μm の β -SiC粉末55重量%と平均粒子径10 μm の炭素粉末45重量%の混合粉末に一般的なセルロース系バインダーと水を加え混練した後、その混練物を押し出し成形機にてパイプ形状に成形した。得られた成形体寸法は、外径14mm、内径8mm、長さ600mmのパイプ状であって、理論成形密度の約90%であった。得られた成形体を窒素ガス雰囲気中600℃にて脱脂処理した後、Si粉末に埋設し、電気炉にて窒素ガス雰囲気中、処理温度2000℃にて焼成して、炭素粉末とSiとを反応させてSiC化し焼結させた。その後、窒素ガス雰囲気中、温度2200℃にて熱処理しSiを揮散除去し、相対密度87%の炭化珪素焼結体を製造した。

【0026】実施例2~3

炭化珪素粉末として β -SiC粉末の平均粒径を11.2 μm 、8.0 μm のものを使用した以外は、実施例1と同様に製造した。

【0027】実施例4~5

炭化珪素粉末として β -SiC粉末及び炭素粉末の配合比率をそれぞれ70重量%-30重量%としたものと、40重量%-60重量%にしたもの以外は、実施例1と同様に製造した。

【0028】実施例6~8

焼結を1500℃真空中及びArガス雰囲気中、熱処理を N_2 ガス雰囲気中2200℃及び2000℃真空中にした以外は、実施例1と同様に製造した。

【0029】比較例1~3

炭化珪素粉末として α -SiC粉末の平均粒径を35 μm 、0.7 μm のものを使用した以外は、実施例1と同様に製造した。

【0030】このように製造した実施例1~8、比較例1~3の焼結体について、三点曲げ強度、窒素含有量、X線回折法による3C型結晶の含有比率、比抵抗、室温から500℃までの抵抗温度係数(T.C.R.)を測定し、その結果を表1及び表2に示す。

【0031】

【表1】

	配合比率(%)			理論成 形密度 ¹⁾ (%)	焼結 (雰囲気)	熱処理 (雰囲気)	相対 密度 ²⁾ (%)	強度 (MPa)	3C 型結 晶比率 (%)	窒素含有 量 (%)	比抵抗 ($\times 10^{-2}$ Ω cm)	T.C.R (%/°C)	
	SiC		C										
	(結晶形)	D ₅₀ (μ m)											
実施例 1	55(β)	21.5	45	90	2000(N ₂)	2200(N ₂)	87	83	45	0.21	1.3	-0.006	
実施例 2	55(β)		11.2	45	88	2000(N ₂)	2200(N ₂)	86	79	47	0.25	2.2	-0.012
実施例 3	55(β)		8.0	45	87	2000(N ₂)	2200(N ₂)	85	72	43	0.23	3.7	-0.015
実施例 4	70(β)		21.5	30	92	2000(N ₂)	2200(N ₂)	90	95	52	0.23	0.8	-0.005
実施例 5	40(β)		21.5	60	85	2000(N ₂)	2200(N ₂)	85	80	41	0.25	2.1	-0.020
実施例 6	55(β)		21.5	45	90	1500(Vac)	2200(N ₂)	88	84	50	0.15	2.5	-0.035
実施例 7	55(β)		21.5	45	90	1500(Vac)	2000(Vac)	89	85	87	0.12	10.3	-0.061
実施例 8	70(β)		21.5	30	92	1500(Ar)	2200(N ₂)	90	91	60	0.18	2.5	-0.084

注1) 理論成形密度 (%): 成形体の理論密度に対する成形体の相対密度 (%)

注2) 相対密度 (%): 焼結体の理論密度に対する焼結体の相対密度 (%)

【0032】

【表2】

	配合比率(%)			理論成 形密度 ¹⁾ (%)	燒結 (雰囲気)	熱処理 (雰囲気)	相對 密度 ²⁾ (%)	強度 (MPa)	3C型結 晶比率 (%)	窒素含 有量 (%)	比抵抗 ($\times 10^{-2}$ Ωcm)	T.C.R (%/°C)
	SiC (結晶形)	D ₅₀ (μm)	C									
比較例 1	55(α)	35	45	95	2000(N ₂)	2200(N ₂)	94	106	3	0.12	3.5	-0.152
比較例 2	30(α)	35	70	87	2000(N ₂)	2200(N ₂)	85	78	21	0.19	2.3	-0.106
比較例 3	55(β)	0.7	45	75	2000(N ₂)	2200(N ₂)	75	40	41	0.23	2.2	-0.065

注1) 理論成形密度 (%): 成形体の理論密度に対する成形体の相対密度 (%)

注2) 相対密度 (%): 焼結体の理論密度に対する焼結体の相対密度 (%)

【0033】表1及び表2に示すように、本発明の炭化珪素焼結体は、比較例の炭化珪素焼結体に比べて、室温から500℃までの抵抗温度係数の負特性が-0.1%/℃以上と軽減している。また、強度についても、50 MPa以上であり、発熱部にラセン状の溝加工を施しても十分耐え得る強さである。また、実施例1～8に見られるように、本発明によれば β -SiC及びCの配合比率や β -SiCの平均粒度を調節して、電気抵抗を調節することも可能であり、抵抗温度係数も-0.1%/℃以上に維持されている。

【0034】次ぎに、実施例1及び比較例1の炭化珪素焼結体について、中央部約200mmをラセン状に溝加工し所望の抵抗値に調節した後、約1000℃まで通電発熱した結果を図1に示す。縦軸に示した R_t/R_{1000} については、1000℃での抵抗を1とした場合の各温度における抵抗値の比を算出したものである。図1に見られるように、本発明の炭化珪素発熱体の抵抗変化については、負特性が軽減されていることが分かる。

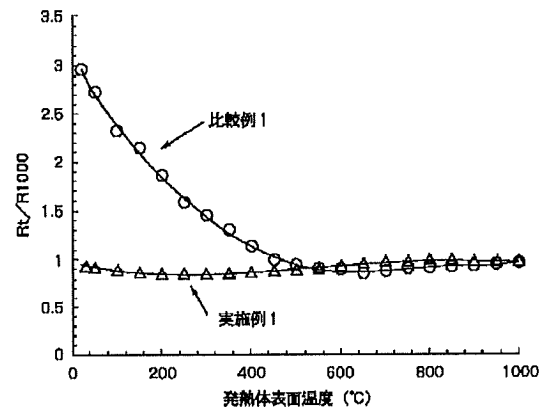
【0035】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、高密度及び高強度の反応焼結炭化珪素材料であり、炭化珪素の結晶形である3C型結晶を40%以上により、室温から500℃までの抵抗温度係数が-0.1%/℃以上と負特性を軽減し、この温度範囲での精密制御が可能な炭化珪素発熱体を提供され、また安価に製造することができる。したがって、高温の工業加熱炉等に使用されるセラミック発熱体として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1における発熱体の発熱体表面温度と抵抗値比(R_t/R_{1000})との関係を示したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G001 BA22 BA60 BA62 BB22 BB60
BC41 BC47 BC52 BC54 BC62
BD14 BD21 BE03 BE21

HEAT- AND OXIDATION RESISTANT MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND HEATING ELEMENT USING THE SAME

Publication number: JP2003277929 (A)

Publication date: 2003-10-02

Inventor(s): KITAGAWA TAKARO; KONO HITOSHI; KONISHI MIKIRO

Applicant(s): SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD

Classification:


- international: C23C16/26; C23C28/04; C23C16/26; C23C28/04;
(IPC1-7): C23C16/26; C23C28/04

- European:

Application number: JP20020086957 20020326

Priority number(s): JP20020086957 20020326

Also published as:

 JP4056774 (B2)

Abstract of **JP 2003277929 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat- and oxidation resistant material which has an excellent oxidation resistance even under a high-temperature oxidative atmosphere and has an electroconductivity in combination and a method for manufacturing the same, and a heating element using the same.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-277929
(P2003-277929A)

(43) 公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	4 K 0 3 0
28/04		28/04	4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-86957(P2002-86957)
(22) 出願日 平成14年3月26日(2002.3.26)

(71) 出願人 000183266
住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区六番町 6 番地28
(72) 発明者 北川 高郎
東京都千代田区六番町 6 番地28 住友大阪
セメント株式会社内
(72) 発明者 河野 仁
東京都千代田区六番町 6 番地28 住友大阪
セメント株式会社内
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱耐酸化性材料とその製造方法及びそれを用いた発熱体

(57) 【要約】

【課題】 高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有し、さらには導電性を兼ね備えた耐熱耐酸化性材料とその製造方法及びそれを用いた発熱体を提供する。

【解決手段】 本発明の耐熱耐酸化性材料は、炭化珪素焼結体等の耐熱性材料からなる基材と、この基材の少なくとも一部を被覆し、かつ、ダイヤモンド単結晶体、ダイヤモンド多結晶体、ダイヤモンド様カーボン、グラファイト、非晶質カーボンから選択された1種または2種以上を含有する被膜とを備え、この被膜は、主成分とされる炭素のうち一部の炭素がC-X結合(ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上)を有する炭素系被膜とされていることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性材料からなる基材と、この基材の少なくとも一部を被覆する被膜とを備え、前記被膜は、主成分とされる炭素のうち一部の炭素がC-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を有する炭素系被膜からなることを特徴とする耐熱耐酸化性材料。

【請求項2】 前記耐熱性材料は、導電性セラミックス、耐熱性金属、炭素のうちのいずれか1種であることを特徴とする請求項1記載の耐熱耐酸化性材料。

【請求項3】 前記基材と前記炭素系被膜との間に、層間膜を形成してなることを特徴とする請求項1または2記載の耐熱耐酸化性材料。

【請求項4】 前記層間膜は、炭素拡散防止膜であることを特徴とする請求項3記載の耐熱耐酸化性材料。

【請求項5】 前記被膜は、炭素系被膜に、化学気相法によりフッ素化処理、塩素化処理またはヨウ素化処理を施し、前記炭素系被膜の一部の炭素を、C-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を有する炭素としてなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の耐熱耐酸化性材料。

【請求項6】 前記炭素系被膜は、ダイヤモンド単結晶体、ダイヤモンド多結晶体、ダイヤモンド様カーボン、グラファイト、非晶質カーボンから選択された1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項5記載の耐熱耐酸化性材料。

【請求項7】 耐熱性材料からなる基材と、この基材の少なくとも一部を被覆する炭素系被膜とを備えてなる耐熱耐酸化性材料の製造方法において、前記炭素系被膜に、化学気相法によりフッ素化処理、塩素化処理またはヨウ素化処理を施し、前記炭素系被膜の一部の炭素を、C-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を有する炭素とすることを特徴とする耐熱耐酸化性材料の製造方法。

【請求項8】 少なくとも本体が請求項1ないし6のいずれか1項記載の耐熱耐酸化性材料により構成されていることを特徴とする発熱体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有し、さらには導電性をも兼ね備えた耐熱耐酸化性材料とその製造方法及びそれを用いた発熱体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、1000℃以下の温度領域で使用される抵抗加熱炉や熱処理装置等のヒーター等においては、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等の耐熱性金属、あるいは黒鉛、無定形炭素等の炭素(C)材料が用いられている。また、例えば1000℃を超える高温酸化性雰囲気で使用される材料としては、酸化アルミ

ニウム(Al_2O_3)、窒化アルミニウム(AlN)、イットリウムアルミニウムガーネット(YAG)、酸化マグネシウム(MgO)等の耐酸化性に優れたセラミックスがよく用いられている。これらのセラミックスは絶縁性及び耐熱性に優れていることから、上記の各種装置の炉体材料、試料用のポートやセッター、絶縁基板、電気絶縁材料等として用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述したMo、W、C等の導電性材料においては、特に高温酸化性雰囲気における耐酸化性が必ずしも充分ではないために、限定された、即ち、さほど高温でない酸化性雰囲気下においてしか使用することができないという問題点があった。また、上述したセラミックスにおいては、耐熱性に優れているものの、概ね電気伝導度が低く、高温加熱装置のヒーター等の様に導電性が求められている部品には使用することができないという問題点があった。

【0004】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有し、さらには導電性を兼ね備えた耐熱耐酸化性材料とその製造方法及びそれを用いた発熱体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述した従来の技術が有する問題点を解決すべく鋭意検討した結果、耐熱性材料の表面を特殊な炭素系被膜で被覆すれば、上記課題を効率的に解決することができることを究明した。すなわち、本発明の耐熱耐酸化性材料は、耐熱性材料からなる基材と、この基材の少なくとも一部を被覆する被膜とを備え、前記被膜は、主成分とされる炭素のうち一部の炭素がC-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を有する炭素系被膜からなることを特徴とする。

【0006】この耐熱耐酸化性材料では、前記被膜を、主成分とされる炭素のうち一部の炭素がC-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を有する炭素系被膜としたことにより、この炭素系被膜は化学的に非常に安定したものとなり、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有するものとなる。

【0007】また、本発明者等は、前記耐熱性材料として、導電性セラミックス、耐熱性金属、炭素のうちのいずれかをいれれば、廉価な材料を基材とし得て、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐熱耐酸化性を示すことは勿論のこと、優れた導電性をも兼ね備えることとなり、耐熱耐酸化性材料を廉価に提供することができることを究明した。すなわち、前記耐熱性材料は、導電性セラミックス、耐熱性金属、炭素のうちのいずれか1種であるのが好ましい。

【0008】前記基材と前記炭素系被膜との間には、層

間膜を形成するのが好ましい。この層間膜を形成したことにより、炭素系被膜を成膜する際に、下地層である基材表面からの影響が阻止され、成膜される炭素系被膜は、結晶構造の乱れや欠陥等のない所望の結晶構造となる。

【0009】前記層間膜は、炭素拡散防止膜とするのが好ましい。この炭素拡散防止膜を形成したことにより、炭素系被膜を構成する炭素の一部が前記基材内部に拡散し、基材と炭素系被膜との界面に介在層を形成するのを防止する。これにより、基材と炭素系被膜との間の密着性が向上する。

【0010】また、本発明者等は、炭素系被膜を化学気相法によりフッ素化処理、塩素化処理またはヨウ素化処理することにより、主成分とされる炭素のうち一部の炭素にC-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を導入した特殊な炭素系被膜を備えた耐熱耐酸化性材料を廉価に提供することができることを究明した。

【0011】すなわち、前記被膜は、炭素系被膜に、化学気相法によりフッ素化処理、塩素化処理またはヨウ素化処理を施し、前記炭素系被膜の一部の炭素を、C-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を有する炭素としてなることが好ましい。

【0012】また、本発明者等は、前記炭素系被膜が、ダイヤモンド単結晶、ダイヤモンド多結晶、ダイヤモンド様カーボン、グラファイト、非晶質カーボンのいずれか1種または2種以上を含有するものであれば、その表面を化学気相法により容易にフッ素化処理、塩素化処理またはヨウ素化処理し得て、耐酸化性をより一層向上させ得ることを究明した。すなわち、前記炭素系被膜は、ダイヤモンド単結晶、ダイヤモンド多結晶、ダイヤモンド様カーボン、グラファイト、非晶質カーボンから選択された1種または2種以上を含有することが好ましい。

【0013】また、本発明者等は、基材の少なくとも一部に、主成分とされる炭素のうち一部の炭素にC-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を導入した特殊な炭素系被膜を形成する際に、炭素系被膜を化学気相法によりフッ素化処理、塩素化処理またはヨウ素化処理することにより、廉価、かつ、効率的に形成し得ることを究明した。

【0014】すなわち、本発明の耐熱耐酸化性材料の製造方法は、耐熱性材料からなる基材と、この基材の少なくとも一部を被覆する炭素系被膜とを備えてなる耐熱耐酸化性材料の製造方法において、前記炭素系被膜に、化学気相法によりフッ素化処理、塩素化処理またはヨウ素化処理を施し、前記炭素系被膜の一部の炭素を、C-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を有する炭素とすることを特徴とする。

【0015】この製造方法では、炭素系被膜に、化学気相法によりフッ素化処理、塩素化処理またはヨウ素化処理を施すことで、前記炭素系被膜の一部の炭素に、C-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を導入することにより、基材の少なくとも一部に、化学的に非常に安定であり、かつ、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有する炭素系被膜が廉価、かつ、効率的に形成される。

【0016】また、本発明者等は、発熱体の本体を本発明の耐熱耐酸化性材料により構成すれば、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有するのは勿論のこと、優れた導電性をも兼ね備えることにより、耐熱耐酸化性に優れた発熱体を廉価に提供することができることを究明した。すなわち、本発明の発熱体は、少なくとも本体が本発明の耐熱耐酸化性材料により構成されていることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の耐熱耐酸化性材料とその製造方法及びそれを用いた発熱体の各実施の形態について説明する。なお、本実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

【0018】「第1の実施形態」以下、本実施形態の耐熱耐酸化性材料について説明する。本実施形態に係る耐熱耐酸化性材料は、耐熱性材料からなる基材と、この基材の少なくとも一部を被覆する被膜とを備えており、この被膜は、主成分とされる炭素のうち一部の炭素がC-X結合（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）を有する炭素系被膜（以下、単にC-X結合導入炭素系被膜と略称する）により構成されている。以下、基材、C-X結合導入炭素系被膜に項分けして、さらに説明する。

【0019】「基材」この基材を構成する耐熱性材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭化珪素、炭化タンタル、炭化モリブデン等の導電性セラミックス、金属-セラミックス複合焼結体等の導電性金属複合セラミックス、タングステン、モリブデン、イリジウム等の耐熱性金属、グラファイト（黒鉛）、無定形炭素等の炭素材料が適宜用いられる。

【0020】これらの耐熱性材料のうち、炭化珪素焼結体、炭化タンタル焼結体、炭化モリブデン焼結体等の導電性セラミックスは、耐熱性、耐酸化性、導電性の点で優れた材料である。特に、高純度かつ緻密な炭化珪素焼結体は、下記のいずれかの製造方法により得ることができる。

【0021】（製造方法1）平均粒子径が0.1~10 μ mの炭化珪素粉末（第1の炭化珪素粉末： β 型が好ましい）と、Ar等の非酸化性雰囲気中のプラズマ中に、シラン化合物またはハロゲン化珪素と炭化珪素とからなる原料ガスを導入し、反応系の圧力を1.01×10⁵P

a (1気圧)未満から 1.33×10^5 Pa (0.1 torr) の範囲で制御しつつ気相反応させることにより合成された平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の炭化珪素微粉末 (第2の炭化珪素粉末: β 型が好ましい) を、所定の配合比となるように秤量・混合し、この混合物を所定の形状に成形し、この成形体を所定の温度で焼成し、炭化珪素焼結体とする方法。

【0022】(製造方法2) 製造方法1における炭化珪素微粉末 (第2の炭化珪素粉末) を所定の形状に成形し、この成形体を所定の温度で焼成し、炭化珪素焼結体とする方法。これらの製造方法については、特許第2726694号、特許第2732408号に開示されており、容易に製造可能である。

【0023】これらの製造方法により得られた炭化珪素焼結体は、 $1 \Omega\text{cm}$ 以下、例えば、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 程度の優れた導電性と耐熱性とを兼ね備えているので、本実施形態の耐熱耐酸化性材料の基材として好適であり、この炭化珪素焼結体を、例えば、発熱体の本体部分に適用すれば、耐熱性及び耐酸化性に優れた発熱体となる。

【0024】これらの炭化珪素焼結体からなる基材は、所望の形状に加工した後、大気中で熱処理を施すことで基材表面の余分な遊離炭素を燃焼させて除去し、その後、フッ酸への浸漬処理等により基材表面に形成された SiO_2 等の不純物を溶解、除去するのが好ましい。上記の熱処理温度は $400 \sim 1500^\circ\text{C}$ 、特に $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ が好ましい。その理由は、 400°C 未満では、基材表面の遊離炭素が十分に除去されず、また、 1500°C を越えると、基材の表面が酸化されて表面の一部または全部が酸化物となり、炭化珪素焼結体の純度が低下するからである。

【0025】上記の熱処理時間は、特に限定されるものではないが、通常、 $1 \sim 40$ 時間である。ここで、 $1 \sim 40$ 時間が好ましいとされる理由は、熱処理時間が1時間未満では、基材表面の遊離炭素の除去効率が低く、一方、熱処理時間が40時間を超えても、基材表面の遊離炭素の除去効率が向上する訳ではなく無意味だからである。

【0026】また、基材を構成する導電性金属複合セラミックスとして、 $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ag}-\text{Si}-\text{Ni}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Mo}-\text{ZrO}_2$ 等の金属-セラミックス複合焼結体も好適に用いられる。また、基材を構成する耐熱性材料として、タングステン、モリブデン、イリジウム等の耐熱性金属材料も好適に用いられる。これらの耐熱性金属材料を基材に用いる場合、この基材表面に後述する「炭素系被膜」を成膜する際に、炭素が基材内部に拡散し、基材と炭素系被膜との界面に介在層が形成されて密着性が低下するおそれがある。これを防ぐためには、この基材の表面に予め炭素拡散防止膜を成膜しておくのがよい。

【0027】この炭素拡散防止膜としては、例えば、チタン膜、上記の耐熱性金属材料の金属成分の炭化物膜等を例示することができる。その膜厚は、通常、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度で充分である。なお、膜厚が $0.01 \mu\text{m}$ 未満になると、炭素の拡散防止効果が不十分なものとなり、一方、膜厚が $1 \mu\text{m}$ を越えると、基材と炭素系被膜との密着性が低下するおそれがある。その成膜法は、特に制限されないが、例えば、スパッタリング法、蒸着法等が好適に用いられる。

【0028】また、基材を構成する耐熱性材料として、グラファイト (黒鉛)、無定形炭素等の炭素材料も好適に用いられる。基材としての炭素材料は、導電性セラミックスや耐熱性金属と比較して加工性に優れている点で有利である。

【0029】ところで、基材を構成する炭素材料は、後述する炭素系被膜を成膜する際に用いられるプラズマに対しては、耐性が充分でなく損耗し易い。したがって、基材の表面が炭素系被膜で十分に被覆されるまでは、基材の表面状態、形状、寸法等が変化する虞がある。また、炭素系被膜が成膜される際に、プラズマに励起された炭素成分は、基材表面に沈着する際に基材の結晶構造と同一の結晶構造を取り易く、特に、ダイヤモンド単結晶体、ダイヤモンド多結晶体等の炭素系被膜を成膜する際に、ダイヤモンド構造が形成されない虞がある。そのため、耐熱性金属を基材として用いる場合と同様、基材の表面に予めチタン膜等の中間膜 (層間膜) を形成しておくのが好ましい。

【0030】「C-X結合導入炭素系被膜」前記基材の少なくとも一部、例えば表面を被覆するC-X結合導入炭素系被膜は、例えば、炭素系被膜を、フッ素ガス、塩素ガス、ヨウ素ガス等の臭素を除くハロゲン系腐食性ガスや、そのプラズマガスに曝すことでフッ素化、塩素化またはヨウ素化し、この炭素系被膜にC-X結合 (ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上) を導入したものである。

【0031】上記の炭素系被膜は、特に限定されるものではないが、ダイヤモンド単結晶体、ダイヤモンド多結晶体、ダイヤモンド様カーボン、グラファイト、非晶質カーボンから選択された1種または2種以上を含有することが好ましく、例えば、ダイヤモンド単結晶体、ダイヤモンド多結晶体、ダイヤモンド様カーボン、グラファイト、非晶質カーボンのいずれか1種、あるいはダイヤモンド様カーボンおよび/またはカーボンを含むダイヤモンド多結晶体が好適に用いられる。これらの材料は、プラズマCVD法、イオンプレーティング法等を用いて基材表面に容易に成膜することができるので好適である。とりわけ、ダイヤモンド単結晶体やダイヤモンド多結晶体は、導電性の他、優れた耐磨耗性をも併せ持つので好適である。

【0032】なお、上記のダイヤモンド様カーボンおよ

び／またはカーボンを含むダイヤモンド多結晶体とは、ダイヤモンド結晶粒子間、あるいは基材とダイヤモンド結晶粒子との間（粒界）に、ダイヤモンド様カーボンおよび／またはカーボンが偏析したものである。

【0033】上記の炭素系被膜の厚みも特に限定されるものではないが、通常、 $1\sim 100\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。その理由は、厚みが $1\mu\text{m}$ 未満であると、基材の表面が完全には被覆されず、耐酸化性が不十分となるからであり、一方、 $100\mu\text{m}$ を超えると、基材の表面形状が変化し、不具合が生じる虞、例えば、基材表面に形成された凹凸や溝までが被膜によって埋没してしまうという不具合が生じる虞があり、さらに、成膜に多大な時間を要するために、製造コストの上昇を招き、経済的でないからである。

【0034】上記の基材の表面に、このような炭素系被膜を形成する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、プラズマ気相法等の化学気相法は、緻密な膜が形成可能であり、また、ダイヤモンド単結晶体やダイヤモンド多結晶体からなる炭素系皮膜を成膜し得るので好適に用いられる。炭素系被膜の成膜に用いられる原料としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、一酸化炭素、二酸化炭素、アルコール類等、その構造中に炭素原子を含み、容易に気相種とすることができる炭素化合物を用いる。プラズマ励起源としては、マイクロ波、直流グロー放電、直流アーク放電、高周波、熱フィラメント等、いずれも好適に用いられる。

【0035】上記の化学気相法としては、特に、マイクロ波プラズマCVD法が好適に用いられる。このマイクロ波プラズマCVD法は、既に開示されている公知の方法で、プラズマ反応チャンバー内に基材を配置し、マイクロ波をプラズマ反応チャンバー内に印加することで、このチャンバー内に定在波を形成させ、炭素原子を含む原料ガスを予め加熱してある前記基材表面上で分解、プラズマ化させ、該基材表面上に炭素系被膜を成膜する方法である。

【0036】上記の炭素原子を含む原料ガスとしては、炭素原子を含み、容易に気相種とすることができる化合物であればよく、例えば、メタン、水素の混合ガスが好ましく、より好ましく、はメタンと水素との混合比率が $\text{CH}_4:0.1\sim 10.0\text{v}/\text{v}\%$ 、 $\text{H}_2:99.9\sim 90.0\text{v}/\text{v}\%$ である混合ガスがダイヤモンド単結晶体やダイヤモンド多結晶体からなる炭素系被膜を成膜し得る他、余分な炭素成分が反応チャンバー内壁に付着しないので好適である。

【0037】原料ガスの流量は、通常 $1\sim 500\text{sccm}$ 、好ましくは $10\sim 200\text{sccm}$ である。その理由は、原料ガスの流量が 1sccm 未満であると反応効率が低下し、成膜時のレートが低下するからであり、一方、 500sccm を超えるとプラズマ反応チャンバー内でガスの強制対流が生じ、プラズマを安定に保てなく

なるからである。また、反応圧力は、通常 $7.5\times 10^{-4}\text{Pa}\sim 4\text{Pa}$ 、好ましくは $7.5\times 10^{-3}\text{Pa}\sim 1.5\text{Pa}$ である。反応圧力が $7.5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 未満では、例えば、ダイヤモンド単結晶体やダイヤモンド多結晶体等の成膜速度が遅くなるからで、一方、 4Pa を超えるとプラズマが消失してしまうからである。

【0038】次いで、上記の炭素系被膜にC-F結合を導入する。炭素系被膜は、その最表面の炭素原子にC-X（ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上）結合を導入することによって、耐酸化性を付与することができる。このようなC-X結合を導入する方法としては、炭素系被膜で被覆された基材を、フッ化窒素、フッ化炭素、フッ素ガス、四塩化炭素、塩化水素、ヨウ化水素等、臭素以外のハロゲン元素を含む気体物質の存在の下で、定圧で励起した、臭素以外のハロゲン元素を含有するプラズマに暴露する方法等を例示することができる。

【0039】このような炭素系被膜の表面改質は、炭素系被膜が成膜された直後にチャンバー内のガスをフッ素系ガスと入れ替え、再度プラズマを発生させて行ってもよく、あるいは、炭素系被膜が被覆された基材を一旦系外へ取り出し、検査、確認した後に、別途に行っても良い。

【0040】この表面改質に用いられるプラズマ励起源発生方法としては、マイクロ波、直流グロー放電、直流アーク放電、高周波等のいずれの方法も用いることができるが、これらの方法に限定されず、放電によってプラズマを発生し、炭素系被膜の表面を改質することができる方法であれば何れの方法でも良い。また、反応圧力は、通常 $7.5\times 10^{-4}\text{Pa}\sim 4\text{Pa}$ 、好ましくは $7.5\times 10^{-3}\text{Pa}\sim 1.5\text{Pa}$ である。反応圧力が $7.5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 未満では、炭素系被膜の表面改質の効果が低く、一方、 4Pa を超えるとプラズマが不安定となるからである。また、反応温度は $300\sim 500^\circ\text{C}$ が好ましい。反応温度がこの範囲を外れると、表面改質の効率が低下するからである。

【0041】このようにして形成されたC-X結合導入炭素系被膜は、 $10^2\Omega\text{m}\sim 10^3\Omega\text{m}$ 程度の体積固有抵抗値を有し、導電性に優れている。そのため、このC-X結合導入炭素系被膜により導電性の基材表面を被覆しても、基材の導電性を大きく損なうことはない。したがって、導電性の良好な材料を基材に用いると、得られる被覆型の耐熱耐酸化性材料は導電性を備えた材料となり、この耐熱耐酸化性材料を、例えば、発熱体の本体部分に適用すれば、高温酸化性雰囲気の下で用いられるヒーター材料として好適なものとなる。

【0042】「第2の実施形態」図1は、本発明の第2の実施形態の炭化珪素ヒーターを示す平面図、図2は図1のA-A線に沿う断面図であり、この炭化珪素ヒーター（発熱体）1は、中心から平面上外方へ六方向に突出

した略円板状のヒーターエレメント（発熱体の本体）２と、ヒーターエレメント２の中心を挟んで対称となる一対の突片の先端部各々に設けられたモリブデンからなる電極３、３とにより構成されている。このヒーターエレメント２は、第１の実施形態の耐熱耐酸化性材料を用いて作製されたもので、炭化珪素焼結体からなる基材の表面がＣ－Ｘ結合導入炭素系被膜により被覆されている。

【００４３】本実施形態の炭化珪素ヒーター１によれば、発熱体の本体部分であるヒーターエレメント２に第１の実施形態の耐熱耐酸化性材料を用いたもので、このヒーターエレメント２は化学的に非常に安定したものとなり、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有するものとなる。したがって、耐熱耐酸化性に優れた炭化珪素ヒーター１を提供することができる。

【００４４】「第３の実施形態」図３は、本発明の第３の実施形態の半導体チップ実装ボード製造用のパルスヒーターを示す断面図であり、このパルスヒーター１１は、発熱体１２と、発熱体１２からの熱を断熱するためのベース材１３と、発熱体１２に通電して発熱体１２を所定の温度に昇温させるための電極１４とを備えている。この発熱体１２は、第１の実施形態の耐熱耐酸化性材料を用いて作製されたもので、炭化珪素焼結体からなる基材の表面がＣ－Ｘ結合導入炭素系被膜により被覆されている。

【００４５】この発熱体１２及びベース材１３には、半導体チップを吸着するための吸着孔１５及び伝熱板吸着用吸着孔１６が、これらを貫通するように形成されている。このベース材１３には、さらに、発熱体１２を強制冷却して降温させるための冷却孔１７が複数形成されている。これら電極１４、１４には、リード線１８がそれぞれ接続されている。

【００４６】このパルスヒーター１１を用いて半導体チップの実装ボードを製造するには、図４に示すように、まず、パルスヒーター１１の発熱体１２に伝熱板２１を固定したパルスヒーターを用意し、このパルスヒーターを、基板２２上に導電性ボンディング材２３を介して配置された半導体チップ２４上に配置し、このパルスヒーターを受圧板２５に押圧しつつ、基板２２と導電性ボンディング材２３と半導体チップ２４とを、発熱体１２により伝熱板２１を介して加熱し、導電性ボンディング材２３を溶融する。

【００４７】次いで、冷却孔１７に冷却用の空気を送り込み、発熱体１２及び伝熱板２１を所定の温度、例えば、導電性ボンディング材２３の凝固温度以下まで冷却し、導電性ボンディング材２３を固化させ、半導体チップ２４と基板２２とを導電性ボンディング材２３によりボンディングする。

【００４８】本実施形態のパルスヒーターによれば、発熱体１２に、第１の実施形態の耐熱耐酸化性材料を用いたもので、この発熱体１２は化学的に非常に安定したもの

となり、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有するものとなる。したがって、耐熱耐酸化性に優れたパルスヒーターを提供することができる。

【００４９】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明する。

【００５０】「実施例１」市販の平均粒子径が $1.1\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末（第１の炭化珪素粉末）９５重量部に、モノシランとメタンとを原料ガスとしてプラズマＣＶＤ法により気相合成して得た平均粒子径 $0.02\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素微粉末（第２の炭化珪素粉末）を５重量部添加し、これをメタノール中にて分散せしめ、さらにボールミルで１２時間混合し、この混合物を乾燥させた。

【００５１】次いで、この乾燥した混合物を内径 210mm の黒鉛製モールドに充填し、ホットプレス装置にて、アルゴン雰囲気下、プレス圧 $400\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、焼結温度 2200°C の条件で９０分間加圧焼成し、円板状の炭化珪素焼結体を得た。得られた炭化珪素焼結体の密度は $3.22\text{g}/\text{cm}^3$ であり、また、ガード電極を備えた抵抗測定装置を用いて体積固有抵抗値を測定したところ、この炭化珪素焼結体の体積固有抵抗値は $8\times 10^{-2}\Omega\text{cm}$ であった。

【００５２】次いで、上記の炭化珪素焼結体を大気中 800°C で１５時間、加熱処理して表面の炭素分を除去した後、 45°C のフッ酸水溶液で５時間、フッ酸処理し、表層の SiO_2 分を溶解し、炭化珪素基板とした。この炭化珪素基板をプラズマ反応チャンバー内に載置し、基板温度 900°C 、反応圧力 0.6Pa の条件下で、このチャンバー内に２モル％の CH_4 を含む H_2 ガスを導入し、５時間、マイクロ波出力 600W でプラズマを形成しつつ、前記炭化珪素基板上に炭素系被膜を成膜した。

【００５３】この炭素系被膜の厚みを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、その膜厚は中心部、外周部ともに $2\mu\text{m}$ と均一であった。また、上記の炭素系被膜の組成及び構造をラマン分光分析法にて分析したところ、 1333cm^{-1} に現れるダイヤモンドのラマンシフトの半価幅（半値幅）は 6cm^{-1} であり、 1550cm^{-1} を中心とするダイヤモンド様カーボンのラマンシフトと 1333cm^{-1} を中心とするダイヤモンドのラマンシフトの強度比 $I_{sp2/sp3}$ が 0.1 の良質なダイヤモンド多結晶体からなる炭素系被膜であった。

【００５４】次いで、このダイヤモンド多結晶体からなる炭素系被膜で被覆された炭化珪素焼結体を、プラズマ反応チャンバー内に載置し、 $100\%\text{NF}_3$ ガスを 20sccm の流速で流動させながら、雰囲気圧力を $7.6\times 10^{-4}\text{Pa}$ とし、この状態で高周波電力 RF を 500W 印加して発生させたプラズマで１０分間処理（反応温度： 400°C ）することにより、ダイヤモンド多結晶体からなる炭素系被膜の表層にＣ－Ｆ結合を形成し、実施

例1の耐熱耐酸化性材料を得た。

【0055】この炭素系被膜の被膜構造をESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) により評価したところ、フッ素と炭素の原子数比F/Cが0.9であり、被膜の表層にC-F結合を形成していることが確認された。また、上記のガード電極を備えた抵抗測定装置を用いて体積固有抵抗値を測定したところ、この炭素系被膜の体積固有抵抗値は $4 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。

【0056】「実施例2」実施例1にて用いた β 型炭化珪素微粉末（第2の炭化珪素粉末）を、実施例1と同一の条件で加圧焼成して、円板状の炭化珪素焼結体を得た。得られた炭化珪素焼結体の密度を測定したところ、 3.2g/cm^3 であり、また、体積固有抵抗値は $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ であった。次いで、この炭化珪素焼結体の表面に、実施例1に準じてC-F結合を有する炭素系被膜を形成し、実施例2の耐熱耐酸化性材料を得た。

【0057】「実施例3」市販のモリブデン金属板の表面に、スパッタリング法を用いてチタン膜（膜厚：0.1 μm ）を被覆し、このチタン被膜付きモリブデン金属板を基材とした。このチタン膜はモリブデン金属板への炭素の拡散を抑止するための炭素拡散防止膜である。次いで、実施例1に準じて、上記のチタン膜上にC-F結合を有する炭素系被膜を形成し、実施例3の耐熱耐酸化性材料を得た。

【0058】「実施例4」市販の炭素材料（無定形炭素）の表面に、スパッタリング法を用いてチタン膜（膜

厚0.1 μm ）を被覆し、このチタン膜付き炭素材料を基材とした他は、実施例1に準じて実施例4の耐熱耐酸化性材料を得た。

【0059】「評価」実施例1～4の耐熱耐酸化性材料の炭素系被膜を形成した面における耐酸化性及び加熱処理後の表面状態を評価した。また、比較例として、モリブデン（比較例1）、高密度炭素（黒鉛；比較例2）、窒化アルミニウム焼結体（比較例3）、及び実施例1におけるフッ化処理前のダイヤモンド被膜付き炭化珪素焼結体（比較例4）を用い、これらの耐酸化性及び加熱処理後の表面状態も併せて評価した。

【0060】耐酸化性及び加熱処理後の表面状態各々の評価方法は、次のとおりである。

「耐酸化性」赤外線集光炉内に試料を配置し、圧力1.33 $\times 10 \text{Pa}$ 、酸素（100%）雰囲気下、昇温速度：5 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ で600 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温させ、前記試料をこの温度に30分間保持することで加熱処理を行った。耐酸化性（消耗速度）は、試料の重量減少量、炭素系被膜の密度、試料の表面積から消耗膜厚を算出し、この消耗膜厚を加熱処理時間で除して算出した。なお、表1においては「消耗速度」で示した。

【0061】「加熱処理後の表面状態」加熱処理後の表面状態を目視にて観察すると共に、X線回析法にて酸化物相生成の有無を確認した。評価結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	消耗速度 ($\mu\text{m}/\text{hr}$)	加熱処理後の表面状態
実施例1	0.0	変化無し
実施例2	0.0	変化無し
実施例3	0.0	変化無し
実施例4	0.0	変化無し
比較例1	0.5	酸化物相の生成、生成した酸化物膜の剥離
比較例2	2.2	消耗(CO_2 ガス発生)
比較例3	0.3	酸化物相の生成、生成した酸化物膜の剥離
比較例4	1.2	ダイヤモンド膜が消耗し、露出したSiC焼結体表面に酸化物相が生成、生成した酸化物膜の剥離

【0063】表1によれば、実施例1～4では、炭素系被膜の消耗が全く認められず、また、加熱処理後の表面状態についても何ら変化が認められず、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有することが分かった。一方、比較例1～4では、炭素系被膜の消耗が認められ、また、加熱処理後の表面状態についても、酸化物相の生成、酸化物膜の剥離、 CO_2 ガス発生等が認められ、膜質が劣化していることが明らかとなった。したがって、高温酸化性雰囲気下における耐酸化性が極めて悪いことが分かった。

【0064】「実施例5」図1及び図2に示すようなヒータエレメント2を実施例1の耐熱耐酸化性材料を用いて作製し、更に、モリブデンからなる電極3を取り付け、炭化珪素ヒーター1とした。この炭化珪素ヒーター1を酸化加熱炉に取り付け、印加電圧を一定にして5 Aの電流を流したところ、炭化珪素ヒーター1の表面は約10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、80分後には設定温度である800 $^{\circ}\text{C}$ となった。次いで、この加熱を10時間続けたところ、炭化珪素ヒーター1の消耗は全く認められず、さらに、この加熱試験を10回繰り返した後にい

ても異常は全く認められなかった。

【0065】「実施例6」図3に示すような発熱体12を実施例1の耐熱耐酸化性材料を用いて作製し、この発熱体12を用いてパルスヒーター11を作製した。次いで、図4に示すように、この発熱体12の上面(図4では下面)に伝熱板21を設け、半導体チップ24と導電性ボンディング材23と基板22とを、伝熱板21を介して発熱体12により大気雰囲気中で加熱加圧し、半導体チップ24と基板22とを導電性ボンディング材23によりボンディングした。

【0066】加熱パターンは、室温から450℃まで2秒間で昇温し、450℃に10秒間保持して導電性ボンディング材23を加熱・熔融した後、冷却孔17から冷却空気を吹き付けて室温まで降温させることとした。降温に伴い、熔融した導電性ボンディング材23が固化し、ボンディングが完了した。このような半導体実装ボードの製造を連続して10,000回繰り返したところ、発熱体12の消耗は全く認められなかった。

【0067】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の耐熱耐酸化性材料によれば、耐熱性材料からなる基材の少なくとも一部を被覆する被膜を、主成分とされる炭素のうち一部の炭素がC-X結合(ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種)を有する炭素系被膜としたので、耐熱性は勿論のこと、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を奏することができる。

【0068】また、前記耐熱性材料として、導電性セラミックス、耐熱性金属、炭素のうちのいずれかを用いれば、高温酸化性雰囲気下においても優れた耐熱耐酸化性を示すことは勿論のこと、優れた導電性をも兼ね備えることができ、耐熱耐酸化性材料を廉価に提供することができる。

【0069】本発明の耐熱耐酸化性材料の製造方法によれば、炭素系被膜に、化学気相法によりフッ素化処理、

塩素化処理またはヨウ素化処理を施し、前記炭素系被膜の一部の炭素を、C-X結合(ただし、XはF、Cl、Iから選択された1種または2種以上)を有する炭素とするので、耐熱性、及び高温酸化性雰囲気下においても優れた耐酸化性を有する炭素系被膜を廉価、かつ、効率的に形成することができる。

【0070】本発明の発熱体によれば、少なくとも本体部分を本発明の耐熱耐酸化性材料により構成したので、高温酸化性雰囲気下における耐熱耐酸化性は勿論のこと、優れた導電性をも兼ね備えた発熱体を廉価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第2の実施形態の炭化珪素ヒーターを示す平面図である。

【図2】 図1のA-A線に沿う断面図である。

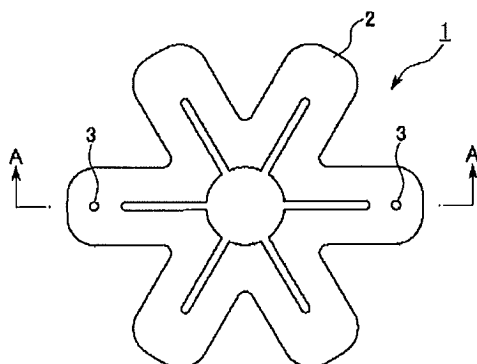
【図3】 本発明の第3の実施形態の半導体チップ実装ボード製造用のパルスヒーターを示す断面図である。

【図4】 本発明の第3の実施形態のパルスヒーターを用いて半導体チップの実装ボードを製造する様を示す側面図である。

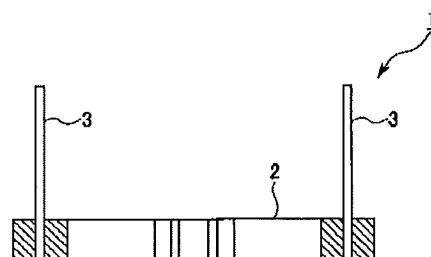
【符号の説明】

- 1 炭化珪素ヒーター(発熱体)
- 2 ヒーターエレメント(発熱体の本体)
- 3 電極
- 11 パルスヒーター
- 12 発熱体
- 13 ベース材
- 14 電極
- 18 リード線
- 21 伝熱板
- 22 基板
- 23 導電性ボンディング材
- 24 半導体チップ
- 25 受圧板

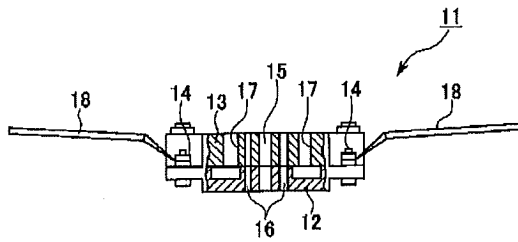
【図1】



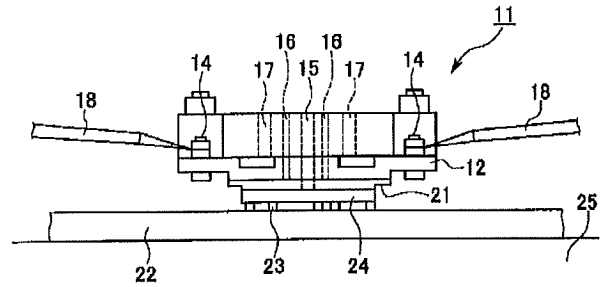
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小西 幹郎
東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪
セメント株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA09 AA17 BA24 BA27 BA28
CA02 CA05 DA02 FA01 HA04
LA11
4K044 AA01 AA13 AB10 BA18 BA20
BB03 BC11 CA13 CA14

SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT AND JOINING METHOD THEREOF

Publication number: JP2003327478 (A)

Publication date: 2003-11-19

Inventor(s): SONEZAKI ATSUSHI

Applicant(s): TOKAI KONETSU KOGYO KK

Classification:

- international: *H05B3/14; C04B37/00; H05B3/14; C04B37/00; (IPC1-7): C04B37/00; H05B3/14*

- European:

Application number: JP20020134369 20020509

Priority number(s): JP20020134369 20020509

Abstract of **JP 2003327478 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon carbide heating element for high temperature use which is provided with heat resistance to a degree of $\geq 1,400$ [deg.]C in a joint and durability, in the joining of a heating element part consisting of silicon carbide and an edge part consisting of a composite material of silicon carbide and silicon as for a silicon carbide heating element used at a high temperature, by examining the using components of a kneaded material used for the joining and firing conditions. ; **SOLUTION:** In the method of joining a silicon carbide heating element, a heating element part and an edge part are temporarily stuck by using a kneaded material containing, by weight, 40 to 60% coarse-grained silicon carbide powder with a grain size of 40 to 110 [μ]m, and 20 to 30% fine-grained silicon carbide powder with the maximum grain size of ≤ 10 [μ]m, and carbon powder with the maximum grain size of ≤ 30 [μ]m and a carbon component produced by the thermal decomposition of an organic binder by 20 to 30% in total. Heating treatment is performed under the reduced pressure in an inert atmosphere, so that a silicon carbide heating element is joined. ; **COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-327478
(P2003-327478A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003.11.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 4 B 37/00		C 0 4 B 37/00	A 3 K 0 9 2
H 0 5 B 3/14		H 0 5 B 3/14	C 4 G 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-134369 (P2002-134369)

(22) 出願日 平成14年5月9日 (2002.5.9)

(71) 出願人 000219750

東海高熱工業株式会社

東京都新宿区西新宿6丁目14番1号

(72) 発明者 曾根崎 敦

東京都新宿区西新宿6丁目14番1号 東海
高熱工業株式会社内

(74) 代理人 10006/541

弁理士 岸田 正行 (外3名)

Fターム(参考) 3K092 QB09 QB74 VV40

4G026 BA14 BB14 BB21 BE02 BF01

BF07 BF09 BG04 BC05 BG23

BG26 BH06

(54) 【発明の名称】 炭化珪素発熱体およびその接合方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温で使用する炭化珪素発熱体に関し、炭化珪素からなる発熱部と炭化珪素と珪素の複合材からなる端部の接合において、接合に用いる混練物の使用成分と焼成条件を検討することで、接合部の温度が1400℃以上の耐熱性、耐久性を備えた高温用炭化珪素発熱体を提供する。

【解決手段】 発熱部と端部の接合において、粒子径が40μmから110μmの粗粒炭化珪素粉末が40重量%から60重量%と最大粒子径が10μm以下の微粒炭化珪素粉末が20重量%から30重量%と、最大粒子径が30μm以下の炭素粉末と有機バインダーの熱分解により生成する炭素成分との合計が20重量%から30重量%の混練物を用いて両者を仮接着し、減圧下、不活性雰囲気下で加熱処理して接合する炭化珪素発熱体の接合方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化珪素からなる発熱部と炭化珪素と珪素の複合材からなる端部から構成される炭化珪素発熱体の接合部において、該接合部のSiC組成物のかさ比重が2.80以上で、室温および1400℃における3点曲げ強度が60MPa以上であり、端部の室温における比抵抗が発熱部の室温における比抵抗の10%以下であることを特徴とする炭化珪素発熱体。

【請求項2】炭化珪素からなる発熱部と炭化珪素と珪素の複合材からなる端部の接合部において、粒子径が40μm～110μmの粗粒炭化珪素粉末が40～60重量%と、最大粒径が10μm以下の微粒炭化珪素粉末が20～30重量%と、最大粒子径が30μm以下の炭素粉末と有機バインダーの熱分解により生成する炭素成分との合計炭素成分が20～30重量%となる混練物を用いて発熱部と端部を仮接着し、焼成して接合させることを特徴とする請求項1記載の炭化珪素発熱体の接合方法。

【請求項3】前記焼成に関し、温度を1450℃から1600℃で加熱処理し、室温から1000℃ないし1400℃まで0.01Torrから0.5Torrの減圧下、1000℃ないし1400℃から1600℃の間は5Torrから20Torrの減圧の不活性雰囲気下で焼成して、端部から珪素を仮接着部に供給し、混練物と反応させて接合させることを特徴とする請求項2に記載の炭化珪素発熱体の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温用の炭化珪素発熱体およびその発熱部と端部の接合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、炭化珪素発熱体を製造するには、棒状の炭化珪素の両端に珪素を含浸させ、端部とする方法が採られていた。しかしこの方法でつくられた発熱体の端部の比抵抗は発熱部の10%程度であり、該端部はそれだけ電力の損失となっていた。そこで省エネルギーの観点からこの電力損失を少なくするために、比抵抗の低い端部をつくり、これと発熱部を接合させるという技術が開発された。

【0003】すなわち、該発熱体は、炭化珪素からなる発熱部と、炭化珪素と珪素の複合材からなる端部とで構成されたものである。この技術により端部の電力損失を少なくすることができた。上述のような炭化珪素と炭化珪素-珪素の複合材を接合する方法としては、炭化珪素、炭素、有機バインダーからなる混練物を接合面に塗布して、窒素雰囲気中で高温(1900～2100℃)に加熱し、熔融した珪素と混練物中の炭素と反応させる反応焼結接合が行われている。

【0004】しかしこの方法は、処理温度が1900～

2100℃と高温なため、黒鉛炉等の特殊な装置が必要となってくる。また、この処理温度を低くする方法としては、炉内を減圧するという方法(特開昭63-17268号公報)がある。しかし、この方法だと炉内圧力が低くなりすぎる場合、端部の珪素が蒸発してしまい、比抵抗が高くなってしまう。端部の比抵抗が上がれば発熱体として信頼性が損なわれてしまう。そこで、端部の比抵抗が上がらない接合方法として、圧力を15Paから1500Pa(0.11Torrから11.25Torr)の減圧下におき、温度を1450℃から1600℃で加熱処理する方法が特開平10-297976号公報に開示されている。この方法で得られた接合強度は、50MPa程度と十分ではない。

【0005】さらに、珪素粉末と酸化ケイ素粉末と炭化可能な液状熱硬化性樹脂(フェノール樹脂やフラン樹脂)とをペースト状に混合し、その混練物を接合面に塗布して、1400℃で加熱処理する方法(特公昭63-47229号公報)がある。しかし、この方法だと、酸化ケイ素と炭素が反応して、その抜けた気孔に熔融珪素が入るため、過剰の珪素が系内に残存してしまい、ヒータ温度が1400℃以上であると、接合部が使用に耐えることが難しく、ヒータとしての使用に対する信頼性が低い。また、焼成時間が10時間以上と長い実用性ではない。さらに、接着界面に珪素の層ができ易く、これもまた接合部の特性低下の原因となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述のように従来の接合法では、高温、高真空中で処理できる炉のような特殊な設備がなければ、接合できないという問題があった。その問題解決のため、減圧下、低温で処理する方法が見出されているが、その方法では、接合層がポーラスなため十分な接合強度が得られないという問題があった。

【0007】本発明の目的は黒鉛炉等の特殊な設備を必要とすることなく、かつ端部の性能を損なわず、十分な強度を得ることができる接合方法を提供することにある。また、接合部に過剰の珪素が残存した状態で、接合部温度が1400℃以上であると、接合部から珪素の吹出しが起き、折損に繋がる事がある。本発明では、接着に用いる混練物中の粗粒炭化珪素粉末と微粒炭化珪素粉末と炭素粉末との配合比について検討し、接合部が高強度であり、かつ接合部に残留Siが少ないため、接合部温度が1400℃以上での使用でも信頼性が高い高温用炭化珪素発熱体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記課題を解決するための第1の本発明は、炭化珪素からなる発熱部と炭化珪素と珪素の複合材からなる端部から構成される炭化珪素発熱体の接合部において、該接合部のSiC組成物のかさ比重が2.80以上で、室温および1400℃における3点曲げ強度が60MPa以上であり、端部

の室温における比抵抗が発熱部の室温における比抵抗の10%以下であることを特徴とする炭化珪素発熱体に関するものである。

【0009】上記課題を解決するための第2の本発明は、炭化珪素からなる発熱部と炭化珪素と珪素の複合材からなる端部の接合部において、粒子径が $40\mu\text{m}$ ～ $110\mu\text{m}$ の粗粒炭化珪素粉末が40～60重量%と、最大粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の微粒炭化珪素粉末が20～30重量%と、最大粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下の炭素粉末と、有機バインダーの熱分解により生成する炭素成分との合計炭素成分が20～30重量%となる混練物を用いて発熱部と端部を仮接着し、焼成して接合させることを特徴とする上記第1の発明の炭化珪素発熱体の接合方法。

【0010】上記課題を解決するための第3の発明は、前記焼成に関し、温度を 1450°C から 1600°C で加熱処理し、室温から 1000°C ないし 1400°C まで 0.01Torr から 0.5Torr の減圧下、 1000°C ないし 1400°C から 1600°C の間は 5Torr から 20Torr の減圧の不活性雰囲気下で焼成して、端部から珪素を仮接着部に供給し、混練物と反応させて接合させることを特徴とする上記第2の発明に記載の炭化珪素発熱体の接合方法に関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明における炭化珪素発熱体は、炭化珪素からなる発熱部と炭化珪素と珪素の複合材からなる端部から構成される炭化珪素発熱体の接合部において、該接合部のSiC組成物のかさ比重が2.80以上で、室温および 1400°C における3点曲げ強度が60MPa以上であることを特徴とするものである。

【0012】本発明の炭化珪素発熱体の接合部における強度とは、接合後、 $3\times 4\times 40\text{mm}$ に切り出し加工し、JIS R 1601に基づき、室温および 1400°C で3点曲げ強度試験を行い、1ロットにつきサンプル数を3から6とし、その平均値をいう。3点曲げ強度試験条件は、接合部に試験機のヘッド部分があたるようにセットし、スパン間距離30mm、クロスヘッド速度 0.5mm/min で測定するものである。

【0013】さらに、SiC組成物の嵩比重は、接合層を切り出して、嵩比重を測定することが困難なので、接着剤として機能を果たす混練物を、実際に接合させる条件で、Siを供給し、反応焼結させ、得られた反応焼結体について、アルキメデス法で測定したものである。

【0014】本発明において、炭化珪素からなる発熱部は、炭化珪素からなる成形体を高温で焼成する再結晶炭化珪素質発熱部の他、例えば炭化珪素粉末と炭素粉末または、炭素源物質（加熱により炭化する物質）との混合物よりなる成形体に、焼結の際に熔融珪素を含浸させて前記炭素と珪素とを反応させる、反応焼結法によって製造した反応焼結炭化珪素質発熱部や、炭化珪素粉末とホウ素粉末および炭素粉末からなる成形体を焼結させる、

常圧焼結炭化珪素質発熱部、あるいは加圧焼結炭化珪素質発熱部などを用いることができる。そして、発熱部と端部を接合させるために、混練物を用いて両者を仮接着し、焼成して接合させることで炭化珪素発熱体とすることができる。

【0015】まず、接合剤を考える上では、理論成形体密度に対する相対密度を考える必要がある。反応焼結による炭化珪素は、珪素と炭素との反応時に炭素が、約2.4倍に膨張するため、理論成形体密度(ρ)は、下記理論式(Ⅰ式)以下でなくてはならず、通常は反応焼結性と特性の点から、理論成形体密度に対する相対密度は約90%に調整される。

【0016】

$$\rho = 3.21 / (1 + 2.33X) \dots (Ⅰ)$$

(ただし、式中Xは成形体中の炭素の重量割合)

上記式より、理論成形体密度に対する相対密度は、炭素の割合によって決まる。接着に用いる混練物中の粗粒炭化珪素粉末と微粒炭化珪素粉末と炭素との配合比については、反応焼結後のかさ比重が同じでも、高温時の強度特性に大きく影響を与える。混練物の理論成形体密度に対する相対密度は、炭化珪素粉末と炭素粉末との配合比は炭素の割合により、(Ⅰ式)より86%～95%になるように調整される。

【0017】相対密度が86%未満であると、接合部に過剰の珪素が残存し、接合部の特性低下、特に接合部の温度が 1400°C 以上の発熱時に珪素の吹出しが起き、接合部折損の原因となり、炭化珪素発熱体としての信頼性に欠けるからである。さらに焼成時に炭化珪素と珪素材質の端部からの珪素が接合部に多く使用されてしまうため、比抵抗が高くなり、発熱体としての信頼性が損なわれてしまう。

【0018】また、相対密度が95%を超えると、成形体密度のバラツキ、未反応炭素が残り易くなり、接合部の信頼性が欠ける。

【0019】従って、接合部が60MPaを超える強度を得るためには、粒子径が $40\mu\text{m}$ ～ $110\mu\text{m}$ である粗粒炭化珪素粉末が40～60重量%と、最大粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の微粒炭化珪素粉末が20～30重量%と、最大粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下の炭素粉末が8～18重量%と、かつ有機バインダーの熱分解による炭素成分との合計炭素成分が20～30重量%で構成される混練物が適する。これは、粗粒炭化珪素粉末の最大粒子径が $110\mu\text{m}$ を超えるものだと、反応焼結後の接合強度が60MPa未満となり、 $40\mu\text{m}$ 以下であると微粒炭化珪素粉末とのギャップがなくなるためである。微粒炭化珪素粉末は $10\mu\text{m}$ を超えるものだと、粗粒炭化珪素粉末とのギャップがなくなり、成形体密度の低下を招き、理論成形体密度に対する相対密度が86%以上とならない。粗粒炭化珪素粉末が40重量%未満、あるいは60重量%を超えると、または、微粒炭化珪素粉末が20重量%未

満、あるいは30重量%を超えると、粗粒と微粒とのバランスがくずれ、成形体密度の低下が起き、仮接着時の強度が低下し、仮接着段階での信頼性に欠け、高い接合強度が得られない。

【0020】使用される炭素粉末としては、カーボンブラック、コークス、黒鉛のいずれであってもかまわないが、最大粒子径は30 μm を超えるものだと反応焼結後に、未反応炭素が残り易くなるため好ましくない。炭素粉末が8重量%未満であると、有機バインダー成分が過剰となり、混練物に発泡やキレツが生じる。18重量%を超えると混練物の粘度が向上し、接着面へ混練物を塗布、乾燥時にキレツが発生する。また、成形体密度が低下し、仮接着段階での強度低下、さらには相対密度が95%以上となり、焼成時に未反応炭素が残り、接合部の信頼性が欠ける。

【0021】また、炭素粉末と有機バインダーの熱分解により生成する炭素成分との合計が20重量%未満であると、理論成形体密度に対する相対密度が86%未満となり、さらに接合部に過剰の珪素が残存し、接合部の特性低下の原因となる。合計炭素成分が30重量%を超えると、成形体密度が低下し、仮接着段階での強度低下、さらには相対密度が95%以上となり、未反応炭素が残り、接合部の信頼性が欠けるので好ましくない。

【0022】ここで、熱分解によって炭素となる有機バインダーとしては、フェノール樹脂、フラン樹脂、レゾルシノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、その他公知の有機樹脂接着剤を用いることができ、その中でもフェノール樹脂は、熱硬化性樹脂であり、残炭率が高く、しかも安価であるので好ましい。

【0023】仮接着したものの焼成に関しては、室温から1000℃ないし1400℃までは、0.01 Torrから0.5 Torrが好ましく、更には0.05 Torrから0.2 Torrの真空減圧下が好ましい。本発明で端部の室温における比抵抗が発熱部の室温における比抵抗の10%以下であることが、発熱体の必要条件であることが判明した。真空減圧では、炭化珪素及び珪素原料表面の二酸化ケイ素と炭素との反応ガスや、有機バインダーの熱分解による発生ガスを速やかに系外に排出できるので好ましい。0.01 Torrより高い減圧下であると、端部からの珪素の蒸発があり、発熱体としての必要条件を欠き、0.5 Torr以下の減圧下であると、炭化珪素及び珪素原料表面の二酸化ケイ素と炭素との反応性が乏しく、二酸化ケイ素が接合部に残り、反応焼結性が低下し、緻密な接合部の生成が難しい。また、この減圧下で1400℃を超えると、端部からの珪素の蒸発があり発熱体としての必要条件を欠くことになる。1000℃ないし1400℃から1600℃の昇温では、5 Torrから20 Torrの圧力下が好ましく、更には8 Torrから12 Torrの圧力下が好まし

い。その際、仮接着部に端部からの溶融珪素を浸透させると同時に、配合してある炭素及び有機バインダーの熱分解により生成した炭素と反応させる。この時の最高温度は1450℃から1600℃が好ましく、更には1480℃~1530℃が好ましい。最高温度が1450℃未満では、完全に反応焼結がおきず、未反応炭素が残り、1600℃を超える温度であると、端部からの珪素の蒸発があり、比抵抗が高くなり、発熱体として使用できない。また、圧力は、5 Torrより高い減圧下であると、端部からの珪素の蒸発があり、20 Torr以下の減圧下であると、炭素と珪素との反応焼結性が低下し、接合部分の強度が不足してしまう。その際、炉内をアルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガス雰囲気として減圧する。中でもアルゴン、ヘリウムは、端部の珪素との反応がないため、反応焼結炭化珪素を生成させる上に好ましい。

【0024】このようにして混練物を仮接着し、焼成することで、接合部の温度が1400℃以上となる状態で発熱しても、接合部の強度低下することなく、端部の比抵抗が上がることもなくなる。焼成における処理温度を下げるができることにより、黒鉛炉のような特殊な装置を使用する必要がなくなり、また接合に必要な電力量が少なくなり、大幅なコストダウンが可能となる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。

【0026】(実施例1) 接着に用いる混練物中の骨材粉末として、粗粒炭化珪素粉末(＃220以下、最大粒径110 μm 、平均粒子径53 μm) 59重量%、微粒炭化珪素粉末(最大粒径10 μm 、平均粒径2 μm) 21重量%に、炭素粉末(最大粒径30 μm 、平均粒径3 μm) 8重量%を配合し、さらに熱分解による炭素成分が12重量%となるように有機バインダー(液状フェノール樹脂と固形フェノール樹脂)を配合し、混練物を作製した。

【0027】この混練物を用いて、比抵抗が0.1~0.2 Ωcm である炭化珪素からなる発熱部(外径 ϕ 20、内径 ϕ 10、全長300mm)と炭化珪素と珪素の複合材からなる端部(外径 ϕ 20、内径 ϕ 10、全長300mm)を仮接着し、室温から1350℃まで0.1 Torrの真空減圧下で1時間保持し、1350℃~1550℃の間は10 Torrのアルゴンガス減圧雰囲気下で2時間保持し、炭化珪素発熱体を得た。

【0028】得られた炭化珪素発熱体の接合部の常温三点曲げ強度は115MPa、1400℃での高温三点曲げ試験では、110MPaであった。得られた混練物を乾燥後、窒素雰囲気中600℃2時間で仮焼し、アルキメデス法により嵩比重を測定した。また、仮焼体をバーンアウトし、全炭素成分から理論成形体密度をもとめ、その理論成形体密度に対する相対密度は88%であっ

た。さらに、混練物の乾燥体とSiを反応させ、同焼成条件中で、反応焼結炭化珪素とし、その嵩密度を測定した結果、 3.12 g/cm^3 であった。

【0029】端部として使用した炭化珪素と珪素複合材のみを同焼成条件で処理し、比抵抗を測定した結果 $0.0038 \Omega \text{ cm}$ であった。これらの結果を表1に示す。なお、発熱部に用いた炭化珪素材及び端部に用いた炭化珪素と珪素複合材は、室温及び 1400°C での強度は 125 MPa から 140 MPa であり、接合部の強度と大きな差は認められなかった。また、炭化珪素と珪素複合材の接合前の比抵抗は $0.0036 \Omega \text{ cm}$ であり、焼成前後で大きな差は認められなかった。

【0030】(実施例2、3)骨材の配合を表1に示したように変えた以外は、実施例1と同様にして仮接着し、焼成して炭化珪素発熱体を得た。得られた混練物の理論成形体密度に対する相対密度、得られた炭化珪素発熱体の接合部の嵩比重、室温と 1400°C における三点曲げ強度、端部の比抵抗を表1に示した。

【0031】(実施例4～7)焼成条件を表1に示したように変えた以外は、実施例1と同様にして仮接着し、焼成して炭化珪素発熱体を得た。得られた混練物の理論成形体密度に対する相対密度、得られた炭化珪素発熱体の接合部の嵩比重、室温と 1400°C における三点曲げ強度、端部の比抵抗を表1に示した。

【0032】(比較例1～4)骨材の配合を表1に示したように変えた以外は、実施例1と同様にして仮接着し、焼成して、炭化珪素発熱体を得た。得られた混練物の理論成形体密度に対する相対密度、得られた炭化珪素発熱体の接合部の嵩比重、室温と 1400°C における三点曲げ強度、端部の比抵抗を表1に示した。

【0033】(比較例5～8)焼成条件を表1に示したように変えた以外は、実施例1と同様にして仮接着し、焼成して、炭化珪素発熱体を得た。得られた混練物の理論成形体密度に対する相対密度、得られた炭化珪素発熱体の接合部の嵩比重、室温と 1400°C における三点曲げ強度、端部の比抵抗を表1に示した。

【0034】

【表1】

表1

	炭化珪素系	炭素系	理論成形体密度に対する相対密度	焼成条件		接合部の嵩密度 (g/cm^3)	三点曲げ試験		端部の比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)
				室温～ 1350°C までの圧力	1350°C ～ 1600°C までの圧力		常圧 (MPa)	高圧 (MPa)	
実施例1	粗粒粉末	微粒粉末	88	0.1	10	3.12	115	110	0.0038
実施例2	42	29	92	0.1	10	3.13	125	120	0.0036
実施例3	51	20	93	0.1	10	3.11	114	114	0.0036
実施例4	59	21	88	0.05	5	3.12	112	102	0.0037
実施例5	59	21	88	0.03	18	3.10	110	98	0.0035
実施例6	59	21	88	0.4	12	2.92	109	76	0.0088
実施例7	59	21	88	0.5	10	2.87	115	66	0.0036
比較例1	36	44	80	0.1	10	3.12	116	35	0.0034
比較例2	65	15	78	0.1	10	3.10	110	16	0.0033
比較例3	60	22	76	0.1	10	3.12	115	80	0.0038
比較例4	45	20	98	0.1	10	2.62	39	5	0.0035
比較例5	59	21	83	0.01	10	3.03	100	98	0.0028
比較例6	59	21	88	1	10	2.60	35	30	0.0032
比較例7	59	21	88	0.1	3	3.12	121	112	0.0041
比較例8	59	21	88	0.1	30	2.68	46	26	0.0036

【0035】表1に示した結果から明らかなように、本発明に従う実施例1～7は、焼成後の 1400°C における高温強度も高く、端部の比抵抗も焼成前後で大きな変化がない、高温用ヒータとしての信頼性の高い炭化珪素発熱体を得られた。

【0036】これに対して、粗粒と微粒の炭化珪素粉末の割合を変えた比較例1と比較例2、および混練物中の全炭素成分を20重量%以下とした比較例3は、混練物の理論成形体密度に対する相対密度が低下したため、接合部に珪素が多く残存したために、 1400°C における高温強度が十分でない。

【0037】混練物中の全炭素成分を30重量%以上とした比較例4は、未反応炭素が接合部に残り、さらに接合部に亀裂が入っており、完全に接合できていなかった。室温から 1350°C までの圧力を 0.01 Torr

以上にした比較例5は、端部からの珪素の蒸発が激しくなり、端部の比抵抗が高くなり、端部の電力損失が多くなるため、発熱体に用いることができない。

【0038】室温から1350℃までの圧力を0.5 Torr以下にした比較例6は、炭化珪素及び珪素原料表面の酸化ケイ素が接合部に残り、反応焼結性が低下し、緻密な接合部が得られなかった。

【0039】1350～1500℃までの圧力を5 Torr以上にした比較例7は、端部からの珪素の蒸発が激しくなり、端部の比抵抗が高くなり、端部の電力損失が多くなるため、発熱体に用いることができない。

【0040】1350～1500℃までの圧力を20 Torr以下にした比較例8は、炭素と珪素との反応焼結

性が低下し、接合部分の強度が不足してしまう。

【0041】したがって、粗粒と微粒の炭化珪素粉末と、炭素粉末と、有機バインダーの割合を制御した混練物で接着し、圧力調製をして焼成し、接合することで1400℃以上の温度の使用に耐えうる接合部を備えた炭化珪素発熱体を得られるといえる。

【0042】

【発明の効果】上記したように、本発明にかかる高温用炭化珪素発熱体およびその接合方法は、低い温度で処理できるため、黒鉛炉といった特別な装置を必要とせず、緻密で、1400℃以上の耐熱度と60 MPaを越す接合強度を備える耐久性に優れた高温用炭化珪素発熱体を提供することができる。

SILICON CARBIDE HEATING ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Publication number: JP2005149973 (A)

Publication date: 2005-06-09

Inventor(s): SONEZAKI ATSUSHI

Applicant(s): TOKAI KONETSU KOGYO KK

Classification:

- international: *H05B3/14; C04B35/565; C04B37/00; C04B41/85; H05B3/02; H05B3/03; H05B3/14; C04B35/565; C04B37/00; C04B41/85; H05B3/02; (IPC1-7): H05B3/14; C04B35/565; C04B37/00; C04B41/85; H05B3/02; H05B3/03*

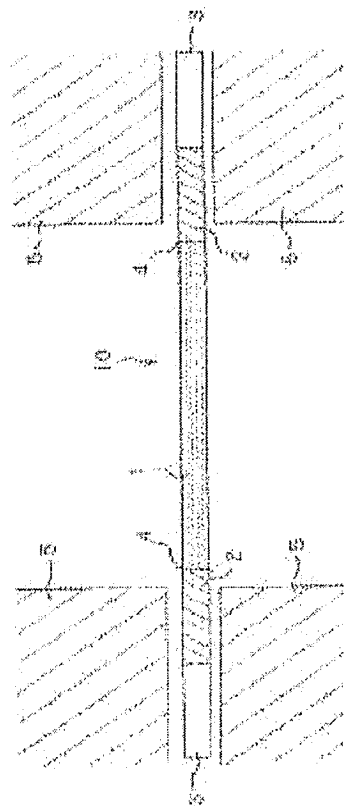
- European:

Application number: JP20030387799 20031118

Priority number(s): JP20030387799 20031118

Abstract of JP 2005149973 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon carbide heating element excellent in high temperature property and small in energy consumption amount by making a specific resistance of an end of a heating element lower than that of a heating part while increasing a strength of the end of the heating element in a high temperature area. ; **SOLUTION:** The heating element has: a heating member 1 made of SiC to generate heat by electricity; a SiC-MoSi$\text{SB}>2$/SB$\text{SB}>2$end member 2 made of a complex material of SiC and MoSi$\text{SB}>2$/SB$\text{SB}>2$and jointed to the heating member 1 after being produced as an another member differing from the heating member 1 to energize the heating member 1; and a SiC-Si end member 3 made of a complex material of SiC and Si jointed on the further end side of the end member 2. The rate of content of the MoSi$\text{SB}>2$/SB$\text{SB}>2$in the member 2 is set to $\geq 25\text{ wt\%}$ and $\leq 35\text{ wt\%}$. ; **COPYRIGHT:** (C)2005,JPO&NCIPI



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-149973

(P2005-149973A)

(43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

H 0 5 B 3/14

H 0 5 B 3/14

C

3 K 0 9 2

C 0 4 B 35/565

C 0 4 B 37/00

C

4 G 0 0 1

C 0 4 B 37/00

C 0 4 B 41/85

H

4 G 0 2 6

C 0 4 B 41/85

H 0 5 B 3/02

A

H 0 5 B 3/02

H 0 5 B 3/03

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-387799 (P2003-387799)

(22) 出願日

平成15年11月18日 (2003.11.18)

(71) 出願人 000219750

東海高熱工業株式会社

東京都台東区北上野一丁目10番14号

住友不動産上野ビル5号館5階

(74) 代理人 100067541

弁理士 岸田 正行

(74) 代理人 100108361

弁理士 小花 弘路

(74) 代理人 100087398

弁理士 水野 勝文

(74) 代理人 100103506

弁理士 高野 弘晋

(72) 発明者 曾根崎 敦

東京都台東区北上野1丁目10番14号

東海高熱工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化珪素発熱体及び炭化珪素発熱体の製造方法

(57) 【要約】

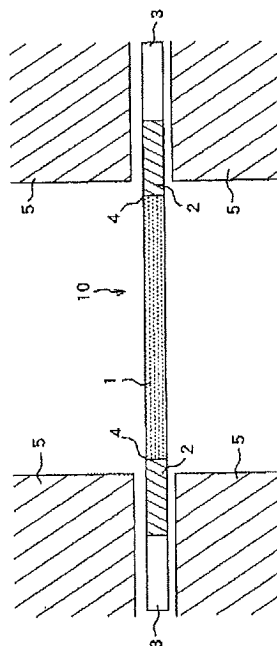
【課題】

発熱体の端部の強度を高温領域において向上させるとともに、発熱体の端部の比抵抗を発熱部に比して低くし、高温特性に優れエネルギー消費量が少ない炭化珪素発熱体を提供する。

【解決手段】

SiCからなり通電により発熱する発熱部材1と、SiC及びMoSi₂の複合材からなり、前記発熱部材1と別部材として作製されたのちに前記発熱部材1に結合され、前記発熱部材1への通電を行うためのSiC-MoSi₂端部部材2と、前記SiC-MoSi₂端部部材2のさらに端部側に接合されたSiC及びSiの複合材からなるSiC-Si端部部材3とを有し、前記SiC-MoSi₂端部部材2のうち前記MoSi₂の含有率を25重量%以上35重量%以下とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化珪素からなり通電により発熱する発熱部材と、二珪化モリブデンの含有率が25重量%以上35重量%以下である炭化珪素及び二珪化モリブデンの複合材からなり前記発熱部材への通電を行うための端部部材とを有し、焼成炉の発熱体として使用されることを特徴とする炭化珪素発熱体。

【請求項2】

炭化珪素からなり通電により発熱する発熱部材と、二珪化モリブデンの含有率が25重量%以上35重量%以下である炭化珪素及び二珪化モリブデンの複合材からなり、前記発熱部材と別部材として作製されたのちに前記発熱部材に反応焼結方法によって結合され、前記発熱部材への通電を行うための端部部材とを有することを特徴とする炭化珪素発熱体。

【請求項3】

前記端部部材の比抵抗 ρ が $0.003\Omega\text{cm}$ 以上 $0.030\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化珪素発熱体。

【請求項4】

前記端部部材は前記発熱部材に接合されない側に炭化珪素及び珪素の複合材からなる端部部材をさらに有することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の炭化珪素発熱体。

【請求項5】

炭化珪素からなる発熱部材と、吸水率が6重量%以上10重量%以下である再結晶質炭化珪素に、該再結晶質炭化珪素の重量に対して含浸率が35重量%以上55重量%以下の二珪化モリブデンを不活性雰囲気下 2000°C 以上 2100°C 以下で含浸した端部部材とを仮接着したのち、不活性雰囲気下 2000°C 以上 2050°C 以下で焼成して接合させ炭化珪素発熱体を製造することを特徴とする炭化珪素発熱体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子部品・セラミックス・ガラス製品などの加熱・焼成用に用いられる炭化珪素発熱体及び該炭化珪素発熱体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化珪素(SiC)発熱体は、従来から約 1000°C 以上の高温領域用のヒーターとして使用される。このようなSiC発熱体は、金属冶金工業やセラミックス工業などの分野で広く利用されている。

【0003】

SiC発熱体が焼成炉用のヒーターとして用いられる構成では、炉内の天井部または炉床部に水平に装着されたり、炉内側壁に沿って垂直装備されたりする。このとき、SiC発熱体の発熱部が炉内に位置され、炉内の被処理物が加熱処理される。

【0004】

SiC発熱体の一形態としては、棒形状のSiC材の長手方向両端側にシリコン(Si)を含浸させたものがある。Siが含浸されない長手方向中央側は比抵抗が高く、通電によって発熱が行われる発熱部となる。Siが含浸された長手方向両端側は比抵抗が低くなり、通電時に発熱が抑えられるため、通電端子としての端部となる。しかし、このように、SiC基材にSiを含浸させて端部が作製される方法では、端部の比抵抗を発熱部の10%程度以下に調整することが難しいため、端部部分ではそれだけ電力損失が発生する。

【0005】

また、SiC発熱体の他の形態としては、再結晶あるいは反応焼結法を用いて焼結したSiCからなる発熱部材と、SiC-Siの複合材からなる低抵抗の端部部材とを予め別

部材として作製し、発熱部材の両端部に端部部材を接合させたものがある。発熱部材と端部部材とは、その接合面に炭化珪素、炭素、有機バインダーからなる混練物を塗布して接着され、不活性雰囲気下で熱処理加熱されることで、接着部分で熔融したSiと混練物中の炭素(C)とが反応し(反応焼結方法)、両部材が接合される。このような方法によれば、端部部材が別部材として作製されるため、端部部材の比抵抗をより低く調整することができ、端部における電力損失を少なくし省エネルギー化を図ることができる。

【0006】

一方、特許文献1には、再結晶質SiC焼結体に二珪化モリブデン(MoSi_2)粉末を介在させ鑄込み成形を行い熱処理することで、高温域において高度の耐酸化性及び材質強度を有するSiC-MoSi₂複合材が得られることについて開示されている。

【0007】

また、特許文献2には、SiCに助剤を加えた発熱部用の粉末原料と、SiCにMoSi₂を配合した非発熱部用の粉末原料とを、一軸加圧プレスによって一体成形し熱処理することで、非発熱部の温度上昇が少なく長時間安定して使用できる発熱体が得られることについて開示されている。一軸加圧プレスによる成形方法は、一般的に、ガスバーナーの点火器のような小さいものに適する。

【特許文献1】特開平7-215781号公報

【特許文献2】特開平8-213156号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、SiC発熱体の端部にSiC-Si複合材を用いる構成では、Siの融点が約1410℃であるため、端部部分や接合部分の使用温度が1400℃程度以上になると、この部分に含まれるSiが熔融又は吹き出すことがある。Siの熔融及び吹き出しが発生すると、この部分の強度が急激に低下し、さらには折損することがある。また、熔融したSiが端部から発熱部側へ移動すると発熱部が折損することもある。

【0009】

特許文献1に開示された構成では、発熱体全体にMoSi₂が含浸され、端部側の比抵抗が低い構成ではないため、端部での電力損失が大きくなり、省エネルギー化を図りにくい。また、このような構成では、発熱体全体が均一に発熱されるため、発熱体を焼成炉に使用した場合に断熱材部分に支持される端部も発熱することになり、焼成炉の寿命が短くなるという問題が生じることがある。また、MoSi₂は高価な原料であるため、発熱体全体に使用すると製造コストが高くなる。

【0010】

また、特許文献1のように鑄込み成形によってSiC-MoSi₂複合材が製造される場合、石膏型にスラリーを注入して固めるので、長尺形状や内径に穴がある中空形状のものの製造が難しく、費用が掛かるという問題が生じることがある。

【0011】

特許文献2に開示された構成では、発熱部と端部とが一体成形されているため、端部側の比抵抗を低く調整することが難しい。また、一軸加圧プレスによる成形方法では、焼成炉で用いられるヒーターなど長尺形状のものを製造する場合には、長尺形状の金型や、大きなプレス機が必要となるという問題がある。また、端部側では、MoSi₂が熱処理により熔融してSiC粉末を結合させる組織となり比較的気孔率が高くなるため、端部は高温域での使用が難しく、強度が低く長尺品の場合では折れやすくなるなどの問題が生じることがある。

【0012】

そこで、本発明の目的としては、上記した問題点を解決することであり、発熱体の端部の強度を高温領域において向上させるとともに、発熱体の端部の比抵抗を発熱部に比して低くし、高温特性に優れエネルギー消費量が少ない炭化珪素発熱体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の第1の構成は、炭化珪素からなり通電により発熱する発熱部材と、二珪化モリブデンの含有率が25重量%以上35重量%以下である炭化珪素及び二珪化モリブデンの複合材からなり前記発熱部材への通電を行うための端部部材とを有し、焼成炉の発熱体として使用されることを特徴とする炭化珪素発熱体である。

【0014】

本発明の第2の構成は、炭化珪素からなり通電により発熱する発熱部材と、二珪化モリブデンの含有率が25重量%以上35重量%以下である炭化珪素及び二珪化モリブデンの複合材からなり、前記発熱部材と別部材として作製されたのちに前記発熱部材に反応焼結方法によって結合され、前記発熱部材への通電を行うための端部部材とを有することを特徴とする炭化珪素発熱体である。

【0015】

本発明の第3の構成は、上記第1又は第2の構成において、前記端部部材の比抵抗 ρ が $0.003\Omega\text{cm}$ 以上 $0.030\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする炭化珪素発熱体である。

【0016】

本発明の第4の構成は、上記第1から第3のいずれかの構成において、前記端部部材は前記発熱部材に接合されない側に炭化珪素及び珪素の複合材からなる端部部材をさらに有することを特徴とする炭化珪素発熱体である。

【0017】

本発明の第5の構成は、炭化珪素からなる発熱部材と、吸水率が6重量%以上10重量%以下である再結晶質炭化珪素に、該再結晶質炭化珪素の重量に対して含浸率が35重量%以上55重量%以下の二珪化モリブデンを不活性雰囲気下 2000°C 以上 2100°C 以下で含浸した端部部材とを仮接着したのち、不活性雰囲気下 2000°C 以上 2050°C 以下で焼成して接合させ炭化珪素発熱体を製造することを特徴とする炭化珪素発熱体の製造方法である。

【発明の効果】

【0018】

本願の請求項1から4に係る発明によれば、発熱体の端部の強度を高温領域において向上させるとともに、発熱体の端部の比抵抗を発熱部に比して低くさせるため、高温特性に優れエネルギー消費量が少ない炭化珪素発熱体を提供することができる。このような本発明の炭化珪素発熱体は、従来使用が困難であった高温域において使用可能であるため、より幅広い分野に応用することができるようになる。

【0019】

本願の請求項1及び2に係る発明によれば、端部部材が SiC と MoSi_2 の複合材からなり、端部部材のうち MoSi_2 の含有率が25重量%以上35重量%以下であることにより、端部部材の融点が Si の融点以上となるため、端部部材が Si の融点以上に加熱されても Si の溶融や吹き出しを防止することができる。また、端部部材は、 SiC と MoSi_2 の複合材からなることにより、端部部材の発熱を抑えて省エネルギー化を図るとともに、端部部材の発熱によって炉材が損傷されないようにすることができる。

【0020】

本願の請求項2に係る発明によれば、発熱部材と端部部材とが予め別部材として作製されたのちに反応焼結方法により接合されることにより、端部部材の比抵抗をより低く調整することができる。また、一軸加圧プレスなどの成形方法によって発熱部材と端部部材とを一体成形する場合に比べ、端部部材の気孔率が低くなり高温域での強度が増す。また、一体成形する場合に比べ、大きいサイズの発熱体を得られる。

【0021】

本願の請求項3に係る発明によれば、端部部材の比抵抗が $0.003\Omega\text{cm}$ 以上 $0.030\Omega\text{cm}$ 以下であることにより、端部部材の発熱を発熱部材に比して抑えるように調整

することができ、発熱体全体の電力消費量を少なくするとともに端部部材の発熱によって炉材が折損しないようにすることができる。

【0022】

本願の請求項4に係る発明によれば、端部部材の発熱部材に接合されない側にSiCとSiの複合材からなる端部部材をさらに有することにより、発熱部材と接合される端部部材には高温特性の優れたSiCと MoSi_2 の複合材が用いられるためSiの溶融や吹き出しが防止されるとともに、発熱部材から離れた低温領域にはより低価格で汎用されたSiCとSiの複合材が用いられるため、炭化珪素発熱体を低コストで作製することができるようになる。

【0023】

本願の請求項5に係る発明によれば、上記した請求項1から4に記載の炭化珪素発熱体と同様の効果を有する炭化珪素発熱体を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明に係る実施の形態について説明する。なお、本実施の形態における例示が本発明を限定することはない。

【0025】

図1は、本実施の形態に係るSiC発熱体の構成を示す図である。

【0026】

図1において、SiC発熱体10は棒状形状であり、長手方向中央部に位置し、SiCからなる発熱部材1と、前記発熱部材1の長手方向両端部に位置し、SiCと MoSi_2 の複合材からなるSiC- MoSi_2 端部部材2と、前記SiC- MoSi_2 端部部材のさらに端部側に位置し、SiCとSiの複合材からなるSiC-Si端部部材3とから構成される。前記発熱部材1、前記SiC- MoSi_2 端部部材2、及び前記SiC-Si端部部材3はそれぞれ別部材で構成されたのちに、反応焼結方法を用いて接合される。

【0027】

前記SiC発熱体10は、焼成炉などに設置されると、前記SiC- MoSi_2 端部部材2及び前記SiC-Si端部部材3が炉壁5によって支持され、発熱部材1が炉内に位置するようになる。ここで、SiC- MoSi_2 端部部材2は炉内側の高温域に位置し、SiC-Si端部部材3は炉外側の低温域に位置するようになる。

【0028】

このような構成では、SiC-Si端部部材3が高温にならないため、SiC-Si複合材に含まれるSiが遊離せず、Siの吹き出しや溶融などが発生しにくくなる。また、SiC- MoSi_2 端部部材2は炉内に位置するため高温になるが、SiC- MoSi_2 複合材はSiの融点以上になってもSiが遊離しないため、Siの吹き出しや溶融を防ぐことができる。よって、発熱体10は焼成炉にセットされた状態でSiの遊離が生じないようになる。

【0029】

前記発熱部材1はSiC焼結体から構成される。このような発熱部材1は、例えば、炭化珪素粉末とバインダーとで成形したものを焼成で再結晶化させて製造される（いわゆる再結晶法）。または、前記発熱部材1は、SiC粉末に炭素（C）粉末または、C源物質（樹脂のような加熱により炭化する物質）を混合して混合物とし、この混合物を用いて成形体とし、この成形体を焼結する際に溶融Siを含浸させて、CとSiとを反応させて製造される（いわゆる反応焼結法）。または、前記発熱部材1は、SiC粉末とB粉末やC粉末からなる成形体を焼結させて製造される（いわゆる常圧焼結法）。あるいは、前記発熱部材1は加圧焼結法によって製造される。このような発熱部材1の比抵抗値は規格に応じて $0.1\Omega\text{cm}$ 程度に調整される。

【0030】

前記SiC- MoSi_2 端部部材2は、基材となる再結晶質SiCに MoSi_2 を含浸させたものが用いられる。

【0031】

この再結晶質SiCは、吸水率が6重量%以上12%以下であることが好ましい。6重量%未満であると、SiCに含浸されるMoSi₂の量が少なく、比抵抗が高くなるため好ましくない。また、12%より大きいと、SiCに含浸されるMoSi₂の量が多く、基材の強度が低くなり、ハンドリング性が悪化するため好ましくない。

【0032】

また、上記した再結晶質SiCからなるSiC基材に含浸されるMoSi₂の重量は、SiC基材の重量に対して35重量%以上55重量%以下であることが好ましい。これは、含浸後のSiC-MoSi₂端部部材2に対するMoSi₂の含有率としては25重量%以上35重量%以下である。MoSi₂の含有率が25重量%未満であると、含浸後のSiC-MoSi₂端部部材2の比抵抗が高くなり、通電時に発熱をとまうため端部部材として好ましくない。また、含浸後のSiC-MoSi₂端部部材2の含有率が35重量%より大きいと、含浸後のSiC-MoSi₂端部部材2の外表面のゴテツキ（余剰のMoSi₂が表面に付着したもの）がひどくなり、このゴテツキの除去が困難となるため好ましくない。

【0033】

前記SiC-MoSi₂端部部材2は、前記SiC基材を粉末状のMoSi₂とともに不活性雰囲気下で2000℃以上2100℃以下で焼成することで、前記SiC基材にMoSi₂を含浸させて得られる。焼成温度が2000℃未満では、MoSi₂の融点以下であるため含浸が行われない。また、焼成温度が2100℃より高いと、熔融したMoSi₂が低粘度となるため均一に含浸させることが困難となる。

【0034】

また、前記SiC-MoSi₂端部部材2は、MoSi₂の含有率を大きくすると比抵抗が低下し、MoSi₂の含有率を小さくすると比抵抗が上昇する。このようにMoSi₂の含有率を調整することによって、SiC-MoSi₂端部部材2は比抵抗を0.003Ωcm以上0.03Ωcm以下に調整される。

【0035】

ところで、SiC-MoSi₂端部部材2の比抵抗は発熱部材1の比抵抗より10分の1程度低く調整されることで、発熱体10の端部側の発熱を抑えることができるようになり、発熱体10全体の電力消費量が低減されるとともに炉材の損傷が防止されるようになる。

【0036】

前記SiC-MoSi₂端部部材2の比抵抗を0.03Ωcmより大きくすると、発熱部材1の比抵抗を調整が困難な0.3Ωcmより大きくする必要があるため好ましくない。

【0037】

また、前記前記SiC-MoSi₂端部部材2の比抵抗が0.003Ωcm未満では、前記SiC-MoSi₂端部部材2のうちMoSi₂の含有率が増加して前記SiC-MoSi₂端部部材2の外表面にゴテツキが発生するため好ましくない。

【0038】

なお、SiC-MoSi₂端部部材2として、比抵抗及び固有抵抗値が低いMoSi₂のみからなるものを使用することが考えられる。しかし、MoSi₂は常温で脆性を有し、高温では低強度であるため、MoSi₂単独で使用することは難しい。

【0039】

SiC-MoSi₂端部部材2を押し出しプレスによる成形方法を用いて製造する場合、まず、SiCと有機バインダーとの混練物を押し出しプレスでパイプ形状品に成形し、乾燥後焼成することで再結晶質SiC焼結体を得る。このSiC焼結体を規定寸法に切断して、SiC焼結体の気孔部にMoSi₂を熔融含浸して、抵抗値の低い端部部材を得る。押し出しプレスによる成形方法の場合、焼成炉で用いる長尺品が容易に製造できる。また、このような製造方法によれば、再結晶したSiCの気孔部にMoSi₂が熔融含浸さ

れるため、組織の気孔率が低くなって高温域で使用でき、強度が高く長尺品においても折れにくくなる。

【0040】

前記SiC-Si端部部材3は、SiC-Si複合材から構成される。このSiC-Si端部部材3のうちSiの含有率は10重量%以上20重量%以下が好ましい。また、このSiC-Si端部部材3の比抵抗は $0.002\Omega\text{cm}$ 以上 $0.005\Omega\text{cm}$ 以下が好ましい。

【0041】

発熱部材1とSiC-MoSi₂端部部材2とを接合させるためには、接合材を用いて両者を仮接着し、不活性雰囲気下2000℃以上2100℃以下で焼成して接合させる。熱処理温度が2000℃未満では、MoSi₂の融点以下であり、発熱部材1とSiC-MoSi₂端部部材2とが十分に結合されない。また、熱処理温度が2100℃より大きいと、MoSi₂が溶融して発熱部材1側へ移動するため、発熱体10としての信頼性を欠くことがある。

【0042】

また、SiC-MoSi₂端部部材2とSiC-Si端部部材3との接合も、発熱部材1とSiC-MoSi₂端部部材2との接合同様に接合される。この場合、発熱部材1、SiC-MoSi₂端部部材2、及びSiC-Si端部部材3がそれぞれ仮接着されたのち、同時に熱処理される。

【0043】

このように、本実施の形態によれば、発熱体10のうち端部側のSiC-MoSi₂端部部材2が高融点材料であることにより、発熱部材1が高温になっても端部側からSiが遊離することがなくなるため、端部側の高温強度が著しく低下しないようになる。このため、炉内温度をSiの融点より高い温度にして発熱体10を使用することができる。

【0044】

また、SiC-MoSi₂系の複合材では、高温酸化により表面がシリカガラス膜で覆われるため優れた耐酸化性を示す。これによって、酸性雰囲気下の炉内で本SiC発熱体を使用することができる。

【0045】

また、MoSi₂は高価な材料であるため、発熱体10の端部側であって、SiC-MoSi₂端部部材2のさらに端部側の低温領域に、比較的安価なSiC-Si複合材からなるSiC-Si端部部材3を用いて、発熱体10全体のコストを低減させることができる。なお、発熱体10の端部側全体をSiC-MoSi₂複合材からなるSiC-MoSi₂端部部材2とする構成にしてもよい。

【実施例】

【0046】

以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。

【0047】

(実施例1)

実施例1では、SiC発熱体は図1に示す構成を有する。発熱部材1はSiCからなり、比抵抗が $0.1\Omega\text{cm}$ である。SiC-MoSi₂端部部材2は、吸水率9%の再結晶質SiC基材に、含浸率がSiC基材の重量の50重量%のMoSi₂を不活性雰囲気下2050℃で含浸させたものであり、MoSi₂含有率33%、嵩密度 3.66g/cm^3 、比抵抗 $\rho=0.01\Omega\text{cm}$ である。SiC-Si端部部材3は、SiC-Siからなり、比抵抗が $0.003\Omega\text{cm}$ である。そして、発熱部材1の両端部にSiC-MoSi₂端部部材2を接着し、さらにその両端部にSiC-Si端部部材3を接着させ、不活性雰囲気下2000℃で熱処理を行い、それぞれの部材を接合させた。

【0048】

この実施例1のSiC発熱体は、図1に示すように焼成炉に装着され、炉内温度1600℃大気中で1000時間連続稼動して熱処理され、熱処理後に取り出され状態を調べた。

。その結果を表1に示す。

【0049】

(実施例2、3)

実施例2、3では、SiC-MoSi₂ 端部部材2のMoSi₂ の含浸率を変更した以外は、上記した実施例1と同様にしてSiC発熱体を得た。実施例2のSiC-MoSi₂ 端部部材2は、吸水率9%の再結晶質SiC基材に、含浸率がその重量の55重量%のMoSi₂ を不活性雰囲気下2050℃で含浸させ製造したものであり、MoSi₂ 含有率35重量%、嵩密度3.67g/cm³、比抵抗 $\rho=0.0073\Omega\text{cm}$ である。実施例3のSiC-MoSi₂ 端部部材2は、吸水率9%の再結晶質SiC基材に、含浸率がその重量の35重量%のMoSi₂ を不活性雰囲気下2050℃で含浸させ製造したものであり、MoSi₂ 含有率25重量%、嵩密度3.63g/cm³、比抵抗 $\rho=0.0015\Omega\text{cm}$ である。また、上記した実施例1と同様に熱処理した後に状態を調べた(表1)。

【0050】

(比較例1、2)

比較例1、2では、SiC-MoSi₂ 端部部材2のMoSi₂ の含浸率を変更した以外は、上記した実施例1と同様にしてSiC発熱体を得た。比較例1のSiC-MoSi₂ 端部部材2は、吸水率9%の再結晶質SiC基材に、含浸率がその重量の60重量%のMoSi₂ を不活性雰囲気下2050℃で含浸させ製造したものであり、MoSi₂ 含有率38重量%、嵩密度3.82g/cm³、比抵抗 $\rho=0.0010\Omega\text{cm}$ である。比較例2のSiC-MoSi₂ 端部部材2は、吸水率9%の再結晶質SiC基材に、含浸率がその重量の30重量%のMoSi₂ を不活性雰囲気下2050℃で含浸させ製造したものであり、MoSi₂ 含有率23重量%、嵩密度3.48g/cm³、比抵抗 $\rho=0.080\Omega\text{cm}$ である。また、上記した実施例1と同様に熱処理した後に状態を調べた(表1)。

【0051】

(比較例3)

比較例3では、図2に示すように、従来例と同様に端部部材6をSiC-Siのみで構成した。発熱部材1の両端部にSiC-Siからなる端部部材6を接着した以外は、上記した実施例1と同様にしてSiC発熱体を得た。比較例3の端部部材6は、嵩密度2.98g/cm³、比抵抗 $\rho=0.0032\Omega\text{cm}$ である。また、上記した実施例1と同様に熱処理した後に状態を調べた(表1)。

【0052】

【表1】

	SiC-MoSi ₂ 端部特性				大気中 1600℃1000 時間試験後の 特性		備考
	MoSi ₂ 含浸率 (重量%)	MoSi ₂ 含有率 (重量%)	嵩密度 (g/cm ³)	比抵抗 (Ωcm)	発熱体及び端部の 折損の有無	SiC-MoSi ₂ 端部の 抵抗増加率(%)	
実施例 1	50	33	3.66	0.010	無	10	—
実施例 2	55	35	3.67	0.0073	無	8	—
実施例 3	35	25	3.63	0.015	無	13	—
比較例 1	60	38	3.82	0.0010	—	—	SiC 材への MoSi ₂ 含浸後のゴテ特 がひどく、除去が困難
比較例 2	30	23	3.48	0.080	—	—	SiC-MoSi ₂ 端部発熱有
比較例 3	—	—	2.98	0.0032	有	—	98 時間後に発熱部折損

表1に示すように、上記した実施例1から3のSiC発熱体は、1600℃大気中1000時間連続稼動後に、発熱部材1、SiC-MoSi₂ 端部部材2、及びSiC-Si 端部部材3の折損が無く、SiC-MoSi₂ 端部部材2の抵抗増加率がそれぞれ10%、8%、13%であった。よって、実施例1から3のSiC発熱体はいずれも、端部部材からSiが溶融することがなく端部部材の寿命が向上されるため、1400℃以上の高温においての使用に耐えうる。

【0053】

一方、比較例1では、MoSi₂ 含浸後の端部外表面のゴテツキがひどく、このゴテツキの除去が困難であり、SiC発熱体として使用することが不可能であった。

【0054】

比較例2では、SiC-MoSi₂ 端部部材2の比抵抗が0.08Ωcmであり、実施例1から3の比抵抗より大きい。よって、通電時にSiC-MoSi₂ 端部部材2の発熱を抑えることができないため、端部部材として使用することは難しい。

【0055】

比較例3では、1600℃大気中で熱処理している間に98時間経過した時点で発熱部材1が折損した。これは、端部部材6が高温域側にあることでSiの融点以上に加熱され、SiC-Si 複合材からSiが遊離して発熱部材1側に移動したためである。また、SiC-Si 端部部材6からのSiの吹き出しも多かった。よって、このようなSiC発熱体1はSiの融点である1410℃以上で使用することは難しい。

【0056】

このように、SiCからなる発熱部材1と、SiC-MoSi₂ からなる端部部材2とを予め別部材として作製しその後に接合したSiC発熱体10において、端部部材2のMoSi₂ の含有率を25重量%以上35重量%以下とすることで、Siの融点以上の高温域である1600℃までの使用に耐えうる高温特性に優れたSiC発熱体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明の実施の形態に係るSiC発熱体の構成を示す図である。

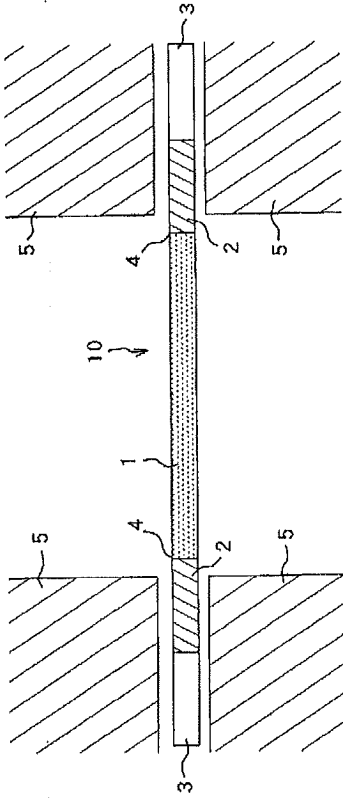
【図2】比較例のSiC発熱体の構成を示す図である。

【符号の説明】

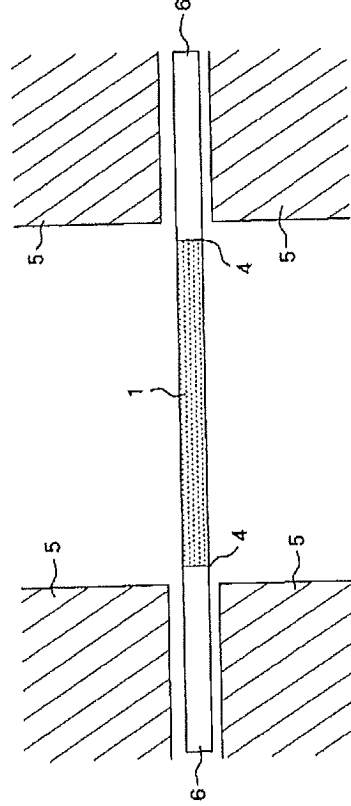
【0058】

- 1 SiC発熱部材
- 2 SiC-MoSi₂ 端部部材
- 3 SiC-Si 端部部材
- 4 接合部
- 5 炉壁レンガ
- 6 比較例のSiC-Si 端部部材
- 10 SiC発熱体

【図1】



【図2】



(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 3/03

F I

C 0 4 B 35/56 1 0 1 K

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 3K092 PP09 QB09 QB74 QC01

4G001 BA22 BA49 BA60 BA62 BA68 BA78 BB22 BB49 BB62 BC11

BC17 BC22 BC44 BC52 BC71 BC72 BD21 BD22 BD36 BE11

BE31

4G026 BA14 BB14 BC01 BE01 BF05 BF07 BF44 BG04 BG26 BH06